

Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die Alkinmetathese und die
Butadiinmetathese-Depolymerisation

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Melcher Daniel
aus Uljanowka, Russland

1. Referent:	Professor Dr. Dr. h. c. Matthias Tamm
2. Referent:	Professor Dr. Marc D. Walter
eingereicht am:	24.04.2017
mündliche Prüfung (Disputation) am:	01.09.2017

Druckjahr 2017

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Melcher, D.; Tamm, M.; „Wolframbenzylidin-Komplex als Putzfrau der Kupferkatalysierten-Kupplungsreaktionen terminaler Alkine“ (Poster). Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Bremen (**2013**).

Schnabel, T.; Bittner, C.; Àrias, Ò; Melcher, D; Tamm, M.; „OVERVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS IN ALKYNE AND DIYNE METATHESIS“ (Poster). 5. Braunschweiger Jungchemiker Tagung, Braunschweig (**2014**).

Melcher, D.; Tamm, M.; „Tri(dimethylamido)tungsten Benzylidyne as a Precursor for Novel Tungsten Alkylidyne Complexes“ (Poster). 21st International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry, Graz, Österreich (**2015**).

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Januar 2012 bis April 2017 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. Matthias Tamm angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei denjenigen bedanken, die mich während meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm sowohl für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis die vorliegende Dissertation anzufertigen als auch für die sehr interessante und spannende Aufgabenstellung. Seine wissenschaftliche Kompetenz aber auch sein Sportsgeist und seine Rolle als Familienvater haben mich nicht nur inspiriert, sondern waren mir auch ein Vorbild. Seine stete Diskussionsbereitschaft hat mir nicht nur sehr geholfen, sondern mich auch immer wieder aufs Neue motiviert.

Bei Herrn Dr. Marc D. Walter und Prof. Dr. Henning Menzel möchte ich mich für die Übernahme der Koreferate bedanken.

Dr. Marc D. Walter danke ich besonders für seine offene, hilfsbereite Art und Diskussionsbereitschaft.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des AK Tamm und AK Walter danke ich für die schöne Zeit im und außerhalb des Labors. Besonders den alten Hasen der Alkinmetathese-Gruppe, Dr. Xian Wu, Dr. Birte Haberlag und Dr. Sergej N. Lysenko danke ich für die tolle Aufnahme in das Forschungsfeld und den unglaublichen Spaß an der Forschung und des Lebens. Der jetzigen Alkinmetathese-Gruppe, Tobias Schnabel, Òscar Àrias, Celine Bittner und Henrike Ehrhorn danke ich ebenfalls für die unglaublich tolle Arbeitsatmosphäre, Diskussionsbereitschaft und dem Zusammenhalt als Kollegen und Freunde. Richard Böser, Marius Peters und Dr. René Frank danke ich für die schöne Konversation über Sport, Ernährung, Gott und die Welt und den ganzen anderen Aktivitäten, die der Laborarbeit die Kirsche aufsetzte. Mein großer Dank geht auch an Dr. Jeroen Volbeda, der mir nicht nur zusammen mit Sergej ein guter Freund wurde, sondern mir auch als Wissenschaftler gute Ratschläge gab.

Für die Durchführung der DFT-Berechnungen danke ich Dr. Kai Brandhorst.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Analytikabteilungen, den Mitarbeitern der Werkstätten und des Instituts, vor allem Herrn Prof. P. G. Jones und Dr. Matthias Freytag für die Lösung zahlreicher Strukturen, Ingo Kurz für die Messung zahlreicher GCs und Herrn Gebhardt für ihre kompetente Unterstützung danken.

Von ganzem Herzen danke ich meiner ganzen Familie: Meinen Eltern, Schwiegereltern und meinen Geschwistern für ihre Hilfe in jeder Lebenslage und für ihr vertrauen. Meiner Frau Elina und meinen Kindern kann ich mit Worten meinen Dank nicht genug ausdrücken, ihr gebt mir mehr als ich je zurückgeben kann, ich liebe euch!

- *Meiner Familie* -

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
1.1. EINFÜHRUNG IN DIE OLEFINMETATHESE	1
1.2. EINFÜHRUNG IN DIE ALKINMETATHESE	6
1.2.1. <i>Die klassische Alkinmetathese.....</i>	6
1.2.2. <i>Die moderne Alkinmetathese</i>	11
1.2.3. <i>Reaktionsklassen der Alkinmetathese</i>	19
1.3. ZIELSETZUNG	22
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	24
2.1. DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	24
2.2. DARSTELLUNG DES TRIS(DIMETHYLAMIDO)WOLFRAM-BENZYLIDINKOMPLEXES (43)	26
2.2.1. <i>Darstellung der disubstituierten Tri-, Hexa- und Nonafluoro-tert- butoxywolfram-Benzylidinkomplexe</i>	29
2.2.2. <i>Darstellung der disubstituierten Siloxywolfram-Benzylidinkomplexe</i>	36
2.3. DARSTELLUNG DER DISUBSTITUIERTEN TRI-, HEXA- UND NONAFLUORO- <i>TERT</i> - BUTOXYDIWOLFRAM-KOMPLEXE	41
2.4. DARSTELLUNG DES TRISUBSTITUIERTEN TRIPHENYLSILOXYWOLFRAM- BENZYLIDINKOMPLEXES.....	47
2.5. DARSTELLUNG DES TRIS(HEXAFLUORO- <i>TERT</i> -BUTOXY)WOLFRAM- BENZYLIDINKOMPLEXES ÜBER DIE „LOW-OXIDATION-STATE“-ROUTE	49
2.6. DARSTELLUNG EINES TRIPODALEN WOLFRAM-BENZYLIDENKOMPLEXES	54
2.7. DARSTELLUNG DES KOHLENSTOFF-KOHLENSTOFF VERBRÜCKTEN HEXAKIS(DIMETHYLAMIDO)DIWOLFRAM(VI)-KOMPLEXES (58)	56
2.7.1. <i>Darstellung von $[(C_2 \equiv W_2(NMe_2)_2\{OC(CF_3)_2Me\}_4(HNMe_2)_2]$ (59)</i>	58
2.7.2. <i>Darstellung von $[(C_2 \equiv W_2(OSiPh_3)_6(HNMe_2)_2]$ (60)</i>	59
2.8. UNTERSUCHUNG GEEIGNETER AUSGANGSMATERIALIEN UND HERSTELLUNG GEMISCHTER (HEXAFLUORO- <i>TERT</i> -BUTOXY) _{3-N} (<i>TERT</i> -BUTOXY) _N WOLFRAM(VI)- BENZYLIDINKOMPLEXE.	60
2.9. KATALYTISCHE STUDIEN AM BEISPIEL DER HOMODIMERISIERUNGS-METATHESE ..	70
2.9.1. <i>Allgemeine Versuchsdurchführung und Analytik.....</i>	70
2.10. INTERNE HOMODIMERISIERUNGSMETATHESE VON 3-PENTINYLBENZYLETHER	76
2.10.1. <i>Katalytische Aktivität der fluorierten „push-pull“-Monowolframkomplexe</i>	76

2.10.2. Katalytische Aktivitäten der siloxy-basierten „push-pull“-Komplexe	80
2.10.3. Aktivitäten der fluorierten „push-pull“-Diwolframkomplexe	82
2.10.4. Aktivitäten der Wolfram-Benzylidinkomplexe ohne „push-pull“-System	86
2.11. TERMINALE HOMODIMERISIERUNGSMETATHESE VON 3-BUTINYLBENZYLETHER MIT 55	90
2.12. DEPOLYMERISATIONSMETATHESE VON DIINVERBRÜCKTEM POLYCARBAZOL	93
2.13. DARSTELLUNG EINER DEPROTIO-METALLACYCLOBUTADIEN-SPEZIES DES TRIS(<i>tert</i> -BUTOXY)SILOXID-BASIERTEN WOLFRAMBENZYLIDINS	108
3. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	113
4. EXPERIMENTALTEIL	125
4.1. ARBEITSMETHODEN.....	125
4.2. MESSTMETHODEN	125
4.3. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	128
4.3.1. Allgemeine Abkürzungen	128
4.3.2. Abkürzungen für die Beschreibung der NMR-spektroskopischen Daten:	130
4.4. SYNTHSEVORSCHRIFTEN DER WOLFRAMKOMPLEXE	131
4.4.1. $[WCl_4]$	131
4.4.2. $[W_2(NMe_2)_6]$ (13)	131
4.4.3. $[W_2(Ot-Bu)_6]$ (14a).....	131
4.4.4. $[PhC\equiv W(Ot-Bu)_3]$ (15c)	132
4.4.5. $[PhC\equiv W(NMe_2)_3]$ (43).....	132
4.5. SYNTHSEVORSCHRIFTEN DER „PUSH-PULL“-MONOWOLFRAMKOMPLEXE.....	133
4.5.1. $[PhC\equiv W(NMe_2)\{OCMe_2CF_3\}_2(HNMe_2)]$ (46a).....	133
4.5.2. $[PhC\equiv W(NMe_2)\{OC(CF_3)_2Me\}_2(HNMe_2)]$ (46b)	134
4.5.3. $[PhC\equiv W(NMe_2)\{OC(CF_3)_3\}_2(HNMe_2)]$ (46c)	135
4.5.4. $[PhC\equiv W(NMe_2)\{OSi(Ot-Bu)_3\}_2(HNMe_2)]$ (47)	135
4.5.5. $[PhC\equiv W(NMe_2)(OSiPh_3)_2(HNMe_2)]$ (48).....	136
4.6. SYNTHSEVORSCHRIFTEN DER „PUSH-PULL“-DIWOLFRAMKOMPLEXE.....	136
4.6.1. $[W_2(NMe_2)_4\{OC(CF_3)Me_2\}_2]$ (50a)	136
4.6.2. $[W_2(NMe_2)_4\{OC(CF_3)_2Me\}_2]$ (50b)	137
4.6.3. $[W_2(NMe_2)_4\{OC(CF_3)_3\}_2]$ (50c).....	137
4.7. SYNTHSEVORSCHRIFTEN DER TRISUBSTITUIERTEN KOMPLEXE	138

4.7.1.	$[PhC\equiv W\{OC(CF_3)_2Me\}\{OSi(Ot-Bu)_3\}_2(HNMe_2)]$ (49)	138
4.7.2.	$[PhC\equiv W(OSiPh_3)_3(HNMe_2)]$ (53)	138
4.7.3.	$[PhC\equiv W\{OC(CF_3)_2Me\}_3dme]$ (55)	139
4.7.4.	$[PhCH=W(NMe_2)\{N^{Ad}ArO\}_3]$ (56)	140
4.7.5.	$[PhC\equiv W(OMe)_2\{OC(CF_3)_2Me\}(HNMe_2)]_2$ (69)	140
4.8.	SYNTHESEVORSCHRIFTEN DER KOHLENSTOFF-KOHLENSTOFFVERBRÜCKTEN WOLFRAMKOMPLEXE	141
4.8.1.	$[(C_2)\equiv W_2(Ot-Bu)_6]$ (57)	141
4.8.2.	$[(C_2)\equiv W_2(NMe_2)_6]$ (58)	141
4.8.3.	$[(C_2)\equiv W_2(NMe_2)_2\{OC(CF_3)_2Me\}_4(HNMe_2)_2]$ (59)	142
4.8.4.	$[(C_2)\equiv W_2(OSiPh_3)_6(HNMe_2)_2]$ (60)	142
4.9.	SYNTHESEVORSCHRIFTEN GEMISCHTER (HEXAFLUORO- <i>TERT</i> -BUTOXY) _{3-N} (<i>TERT</i> - BUTOXY) _N WOLFRAM(VI)-BENZYLIDINKOMPLEXE	143
4.9.1.	$[PhCH=W(Ot-Bu)_2\{OC(CF_3)_2Me\}_2]$ (62)	143
4.9.2.	$[PhC\equiv W\{OC(CF_3)_2Me\}_3(Ot-Bu)][K(Et_2O)]$ (63)	143
4.9.3.	$[PhC\equiv W\{OC(CF_3)_2Me\}_2(Ot-Bu)(thf)_2]$ (<i>lc</i> -(<i>thf</i>) ₂)	144
4.10.	ARBEITSVORSCHRIFTEN FÜR DIE METATHESEN UND PRODUKTBESTIMMUNG	144
4.10.1.	<i>Metathese des internen Alkins 3-Pentynylbenzylether mit Molekularsieb bei RT</i>	144
4.10.2.	<i>Metathese des terminalen Alkins 3-Butynylbenzylether mit Molekularsieb bei RT</i>	144
4.11.	DEPOLYMERISATION VON POLYCARBAZOL	145
4.11.1.	<i>9-Dodecylcarbazol</i>	145
4.11.2.	<i>3,6-Diiodo-9-dodecylcarbazol</i>	145
4.11.3.	<i>3,6-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-9-tetradecylcarbazol</i>	146
4.11.4.	<i>3,6-Diethynyl-9-tetradecylcarbazol</i>	146
4.11.5.	<i>Langkettiges Polycarbazol</i>	147
4.11.6.	<i>Kurzkettiges Polycarbazol</i>	148
4.11.7.	<i>Depolymerisation des langkettigen Polycarbazols</i>	148
4.11.8.	<i>Depolymerisation des kurzkettigen Polycarbazols</i>	149
4.11.9.	$[PhC\equiv W\{OSi(Ot-Bu)_3\}_3(phen)]$ (67)	150
4.11.10.	$[(PhC)_2CW\{OSi(Ot-Bu)_3\}_2(phen)]$ (68)	150
4.12.	KRISTALLOGRAPHISCHE TABELLEN	151
5.	LITERATUR	156

1. Einleitung und Zielsetzung

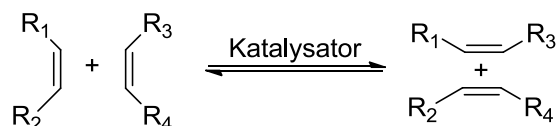
„Eine wissenschaftliche Entdeckung ist nie die Arbeit von nur einer Person.“

*Frei übersetzt von Louis Pasteur (1822 - 1895),
französischer Chemiker und Mikrobiologe*

1.1. Einführung in die Olefinmetathese

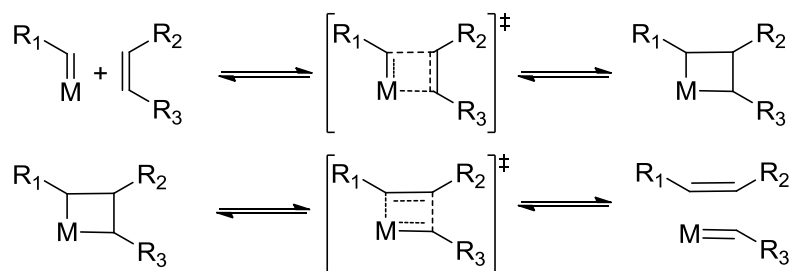
Das moderne Leben ist ohne die Chemie und deren Produkte undenkbar geworden. Kunststoffe, Lacke, Elektronik, Medikamente und Insektizide sind weltweiter Bestandteil unserer Kulturen. Sie werden durch aufwendige Prozesse aus Ressourcen und den daraus resultierenden Bausteinen über viele Schritte veredelt. Die Herausforderung besteht dabei nicht nur in der Entwicklung neuer Produkte, sondern vielmehr in der Entwicklung ökonomischer und ökologischer Prozesse. Dies ist aufgrund von endlichen Ressourcen und dem menschlich herbeigeführten Klimawandel ein wichtiges Thema und lässt sich in den chemischen Prozessen effektiv durch die Verwendung von Katalysatoren beeinflussen. Katalysatoren helfen nicht nur den Energieaufwand für die Synthese zu reduzieren, sondern auch vorher schwer zugängliche Produkte oder Reaktionsbedingungen zu optimieren. Einen wichtigen Bereich in der Katalyse stellt dabei die Olefinmetathese dar, deren Bedeutung erst durch die Entdeckungen der Insertionspolymerisation von Alkenen mit Hilfe metallorganischer Verbindungen durch K. ZIEGLER und G. NATTA enormen Zuwachs erfuhr.^[1] Im Jahre 1953 gelang es Ziegler, Ethen bei relativ niedrigen Temperaturen und drucklos durch die Verwendung eines Katalysatorgemisches aus Aluminiumalkylen und Titan-tetrachlorid zu polymerisieren.^[2] Kurz darauf übertrug Natta dieses Verfahren auf die Herstellung von Polypropylen, was zu einem härteren, aber wärmebeständigeren Thermoplast im Vergleich zu Polyethylen führte.^[3] Die Anstrengung beider Wissenschaftler resultierte nicht nur in der Etablierung der Polymerchemie durch Übergangsmetallorganyle, sondern schlussendlich in der Verleihung des Chemie-Nobelpreises im Jahre 1963 „for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers“. ^[4] Wie sich später herausstellte, sind ZIEGLER-NATTA verwandte Katalysatorsysteme auch in der Lage, einen wechselseitigen Austausch der Alkylideneinheiten von Alkenen zu katalysieren (siehe Schema 1).^[5] Diese Neuordnung beider Alkene durch die Spaltung und Neubildung der Kohlenstoff-

Kohlenstoffdoppelbindung wird allgemein als Olefinmetathese bezeichnet.^[6] Die etymologische Herkunft des Wortes „Metathese“ stammt aus dem altgriechischen Wort *μεταθεσις* (*metáthesis*) und bedeutet so viel wie Umschlag oder Umstellung.



Schema 1. Prinzip der Olefinmetathese.

Obwohl die ersten Beobachtungen einer solchen Metathese bereits Mitte der 50er Jahre gemacht worden sind, erfolgte der Durchbruch der Olefinmetathese erst durch den Triolefinprozess in den 60er Jahren.^[7] Durch die Verwendung von z.B. auf Aluminiumoxid geträgertes Molybdän(VI)-Oxid konnte in den Laboratorien der Phillips Petroleum Company bei 120 bis 210 °C und 25 bis 30 bar Propen in einer Gleichgewichtsreaktion zu Ethen und 2-Buten umgewandelt werden. Erst durch diese Entdeckung war das Interesse an diesem neuen Reaktionstypus geweckt. Im Jahre 1964 wurde der erste W(0)-Metallcarbenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}(\text{OMe})]$ (**1**) von E. O. FISCHER isoliert.^[8] Solche FISCHER-Carben-Verbindungen sind in der Lage, gespannte cyclische Olefine in einer Metathesereaktion langsam zu Polymeren umzusetzen.^[9,10–12] Diese Katalysatorgeneration war nur gegenüber wenigen funktionellen Gruppen tolerant, und zudem war die aktive Spezies völlig unbekannt. Diese Einschränkungen der ersten Generation führten vermehrt zu dem Ziel, aktivere Katalysatoren zu entwickeln und den Mechanismus der Metathese zu verstehen und nachzuweisen. Erst im Jahre 1971 postulierte Y. CHAUVIN^[13] einen Mechanismus, der in den darauffolgenden Jahren experimentell von den Wissenschaftlern C. P. CASEY^[14], T. J. KATZ^[10–12], R. R. SCHROCK^[15] und R. H. GRUBBS^[16] bestätigt werden konnte. Der Mechanismus beinhaltet die Wechselwirkung eines Alkyliden-Metallkomplexes mit einem Alken. Das sich durch eine [2+2]-Cycloaddition intermediär bildende Metallacyclobutan führt durch eine [2+2]-Cycloreversion zur Ausbildung eines neuen Metallalkylidens und zur Freisetzung eines neuen Alkens (siehe Schema 2).



Schema 2. Mechanismus der Olefinmetathese nach CHAUVIN.

Die darauf folgende Katalysatorgeneration zeichnet sich durch hohe Aktivitäten, eine hohe Stabilität und eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen aus. Aufbauend auf der Tantalchemie gelang R. R. SCHROCK der Durchbruch in der Synthese neuartiger Alkoxidmolybdän(VI)- und -wolfram(VI)-Alkylidenkomplexe **2** und **3** (siehe Abbildung 1).^[17] Diese Komplexe sind dank der sterisch anspruchsvollen und zweifach negativ geladenen Imidoliganden in Kombination mit den beiden einfach negativ geladenen Hexafluoro-*tert*-butoxidliganden hochaktiv in der Olefinmetathese. Die Aktivität beruht auf dem „push-pull“-Effekt, der durch den elektronenschiebenden Imidoliganden sowie den elektronenziehenden fluorierten Liganden ausgelöst wird. Allerdings können diese Komplexe nur unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden, da die „push-pull“-Situation gepaart mit der hohen Oxidationszahl der Metalle zu einer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit führt.

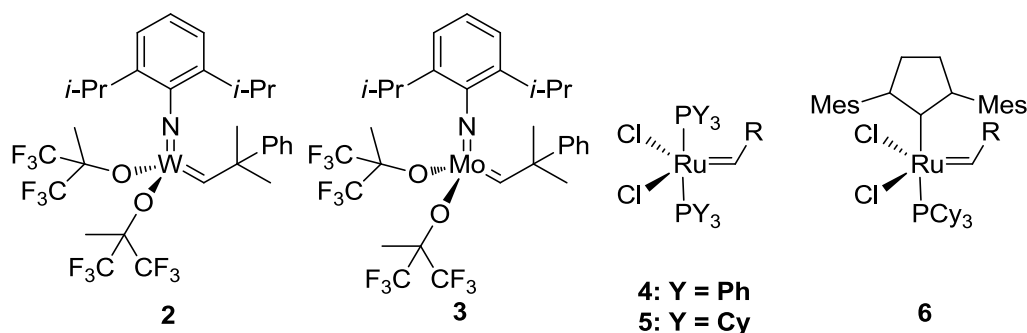
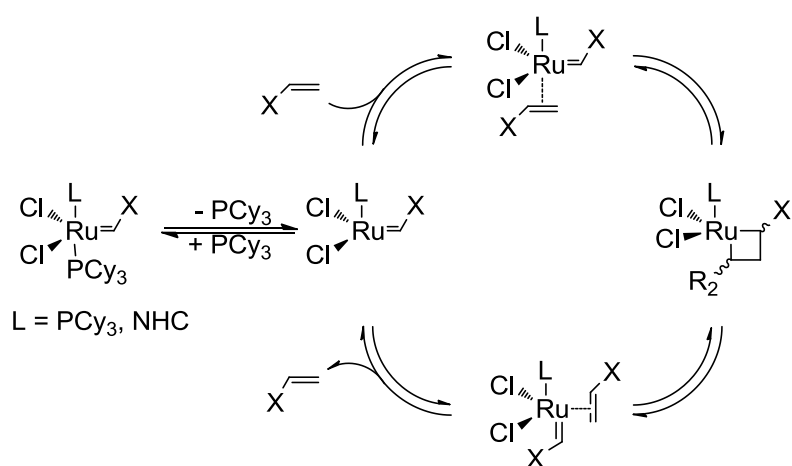


Abbildung 1. Katalysatoren für die Olefinmetathese von SCHROCK (2, 3) und GRUBBS (4, 5, 6).

Die Limitierung, nur unter Schutzgas arbeiten zu können, konnte jedoch 1992 von der Arbeitsgruppe von GRUBBS mit der Synthese eines stabilen 16-Elektronen-Rutheniumcarbenkomplexes $[\text{Ru}(\text{=CHR})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**4**) überwunden werden.^[18] Dieser neue Katalysatortyp ist nicht nur in der Anwesenheit von Luftsauerstoff aktiv,

sondern kann auch in protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen benutzt werden. Die Aktivität von Komplex **4** gegenüber Olefinen wurde durch die Substitution der Triphenylphosphan- durch Tricyclohexylphosphanliganden gesteigert und führte zu den heute sehr etablierten GRUBBS-Katalysatoren der ersten Generation (**5**, siehe Abbildung 1).^[19] Den GRUBBS-Katalysator zum Vorbild nehmend, substituierte W. A. HERRMANN 1998 die beiden Phosphanliganden von **3** durch die erstmals 1991 von A. J. ARDUENGO III isolierten und stabilen *N*-heterocyclische Carbene (NHC).^[20,21] Zwar führte diese Substitution zu stabilen Komplexen jedoch auf Kosten der Aktivität. Die Verschlechterung der Aktivität lässt sich durch den im Jahre 1999 aufgedeckten Mechanismus der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese erklären (siehe Schema 3).^[22]

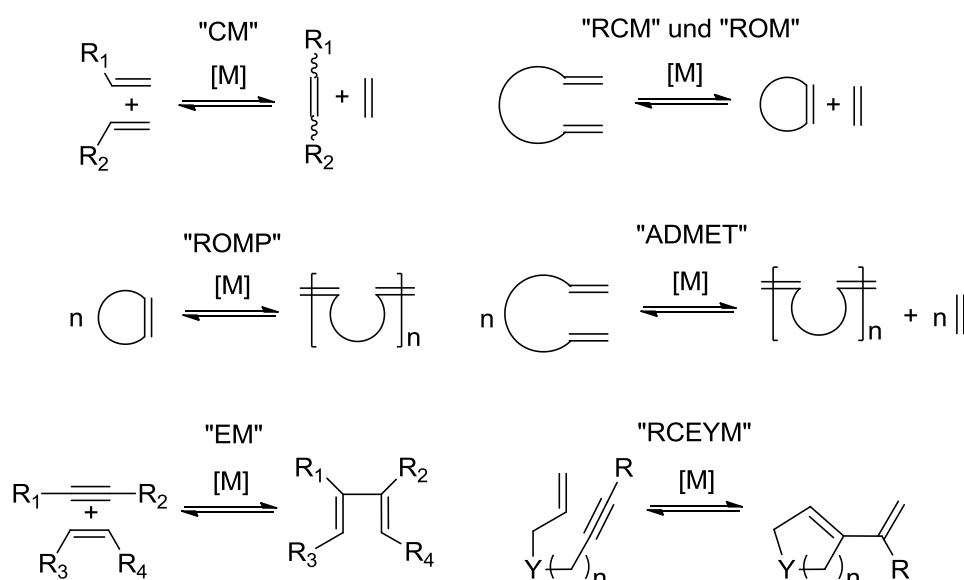


Schema 3. Katalysezyklus der rutheniumbasierten Olefinmetathese

Der stabile 16-Valenzelektronen-Komplex wird durch die Abspaltung des Phosphanliganden in die katalytisch aktive 14-Valenzelektronenspezies überführt. Durch die freie Koordinationsstelle kann das Alken erst mit dem Ruthenium-Carben in Wechselwirkung treten, wobei der restliche Mechanismus dem CHAUVIN-Mechanismus ähnelt. Dieser Katalysezyklus erklärt auch die geringe Aktivität der Komplexe von HERRMANN, da die NHC-Liganden im Vergleich zu den Phosphanen durch ihre Basizität deutlich elektronenschiebender sind und somit stärker an das Metallatom binden. Dadurch wird die Initiierung des Präkatalysators stark verlangsamt und somit die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Spezies stark gedrosselt. Aufgrund dieser Forschungsergebnisse gelang es der Arbeitsgruppe von GRUBBS, den GRUBBS-Katalysator der zweiten Generation zu entwickeln (**6**, Abbildung 1), der Dank eines stark und eines schwach bindenden Liganden ein hochreaktives System bildet.^[23]

Durch das Engagement bezüglich der Entwicklung wohldefinierter Katalysatoren und deren hohen Aktivität gewann die Olefinmetathese ein großes Maß an Bedeutung in der Materialwissenschaft sowie in der Polymerchemie und der organischen Synthesechemie. Die Arbeiten von R. R. SCHROCK^[24], R. H. GRUBBS^[25] und Y. CHAUVIN^[26] auf diesem Gebiet wurden schlussendlich 2005 mit dem Chemie-Nobelpreis „for the development of the metathesis method in organic synthesis“ geehrt.^[27]

Heute findet die Olefinmetathese in sieben verschiedenen Reaktionstypen Anwendung: Der „**Cross Metathesis**“ (CM), der „**Ring-Closing Metathesis**“ (RCM), der „**Ring-Opening Metathesis**“ (ROM), der „**Ring-Opening Metathesis Polymerisation**“ (ROMP), der „**Acyclic Diene METathesis**“ (ADMET), der **Enyne Metathese** (EM) und der „**Ring-Closing EnYne Metathesis**“ (RCEYM) (siehe Schema 4).



Schema 4. Reaktionstypen der Olefinmetathese.

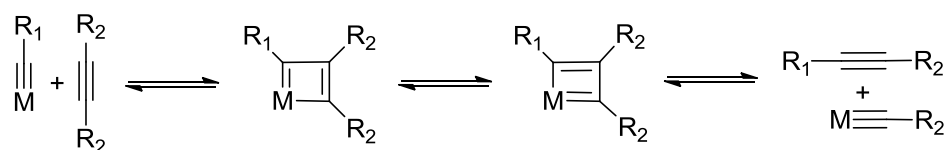
In der Kreuzkupplungsmetathese (CM) werden zwei unterschiedliche Alkene in einer intramolekularen Metathese umgesetzt. Die Ringschlussmetathese (RCM) findet in der Naturstoffsynthese Anwendung und muss in stark verdünnter Lösung stattfinden, da sonst das Substrat in einer acyclischen Dienmetathese (ADMET) zu Polymeren reagieren würde. Hingegen ist die Ringöffnungsmetathese (ROM) die Umkehr der RCM und benötigt einen stöchiometrischen Überschuss des acyclischen Alkens. Die atomökonomische Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) öffnet ein cyclisches Alken, wobei ein Polymer entsteht und anders als bei ADMET kein acyclisches Alken als Nebenprodukt anfällt. In der Enin-Metathese (EM) wird neben einem Alken

ein Alkin eingesetzt, was zu der Bildung eines Butadiens führt. Wird die Reaktion an einem acyclischen Enin durchgeführt, entsteht durch die Ringschluss-Enin Metathese (RCEYM) ein cyclisches Molekül mit einer Butadieneinheit.

1.2. Einführung in die Alkinmetathese

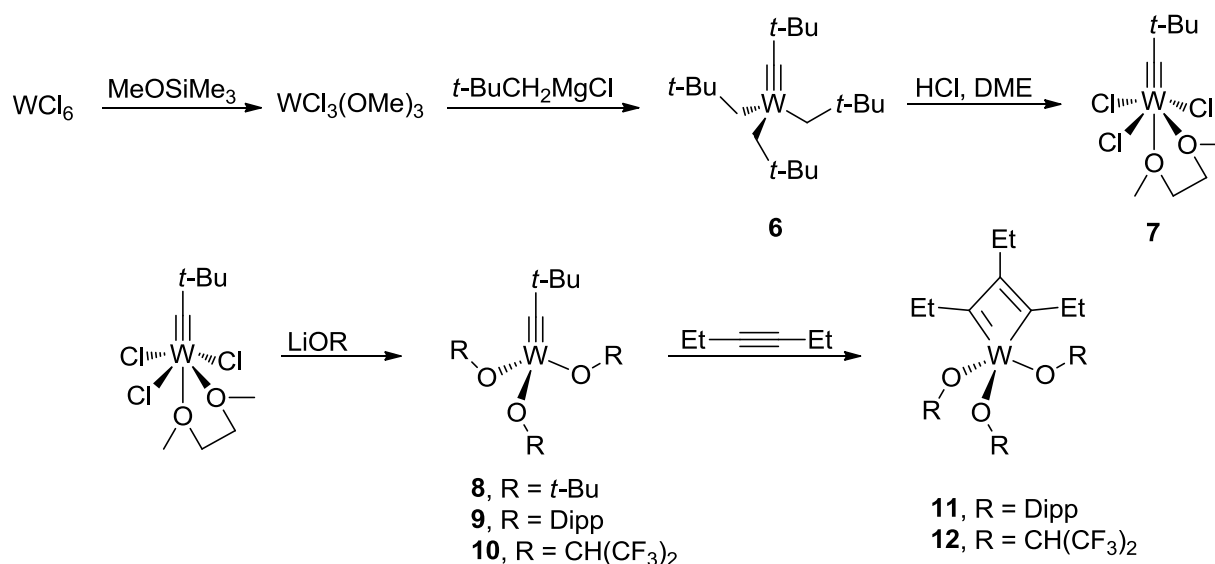
1.2.1. Die klassische Alkinmetathese

Neben der intensiv erforschten und bedeutenden Metathese zur Manipulation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen existiert in Analogie zu der Olefinmetathese die Alkinmetathese. Über die erste katalytische Manipulation von Alkinen wurde im Jahre 1968 eine wissenschaftliche Arbeit von F. PANNELA et al. veröffentlicht.^[28] Unter der Verwendung von auf Siliziumoxiden geträgertem Wolframtrioxid und Temperaturen von 200 bis 450 °C konnte eine Disproportionierung von 2-Pentin zu 2-Butin und 3-Hexin beobachtet werden. Allerdings sind die hohen Temperaturen für die breite Anwendung mit Alkinen ungeeignet, und die Alkinmetathese brauchte noch weitere Jahre bis zum ersten Durchbruch. Erst 1974 gelang es A. MORTREUX und M. BLANCHARD das erste homogene Katalysatorsystem für die Alkinmetathese zu entwickeln, welches bei deutlich niedrigeren Temperaturen asymmetrisch substituierte Acetylene zu Tolanderivaten umsetzte.^[29] Dazu nutzten die Wissenschaftler eine Mischung aus $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und Phenoladditiven in hochsiedenden Lösungsmitteln. Die dabei entstehende aktive Spezies und der ablaufende Mechanismus sind bis heute unbekannt. Dennoch erfreute sich dieser chemische Prozess großer Beliebtheit, da durch die einfache Handhabung an Luft keine großen technischen Anforderungen bestehen. Bereits ein Jahr später wurde ein CHAUVIN ähnlicher Mechanismus für die Alkinmetathese von T. J. KATZ vorgeschlagen.^[10] Das Postulat beinhaltet die Abfolge einer $[2+2]$ -Cycloaddition zur Ausbildung eines intermediären Metallacyclobutadiens und eine darauffolgende $[2+2]$ -Cycloreversion zur Generierung eines neuen Alkylidin-Metallkomplexes und eines neuen Alkins (siehe Schema 5).



Schema 5. Mechanismus der Alkinmetathese nach KATZ.

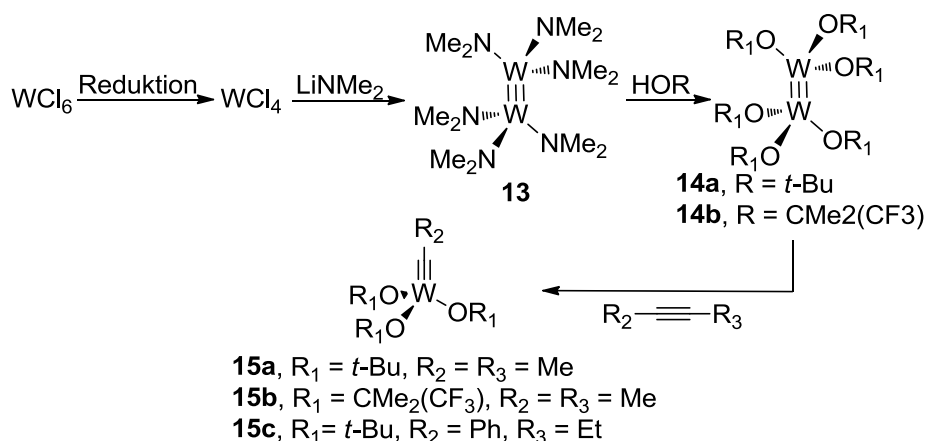
Obwohl der Mechanismus von KATZ bereits großen Zuspruch fand, konnte erst 1978 der erste Wolfram-Alkyldinkomplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$ (**6**) von SCHROCK isoliert werden, der jedoch erst durch die Substitution von Alkoxidliganden den aktiven Komplex $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OCMe}_3)_3]$ (**8**) erzeugte.^[30] Dies gelang durch die Entwicklung der sogenannten „high-oxidation-state“-Route, in der **6** als Vorstufe zu der wichtigen Trichlorowolfram-Ausgangsverbindung **7** Verwendung fand (siehe Schema 6).^[31] Erstaunlicherweise war das Tris(*tert*-butoxy)wolfram-Neopentylidin (**8**) bereits in der Lage, 3-Heptin bei Raumtemperatur in die Disproportionierungsprodukte 3-Hexin und 4-Octin umzuwandeln.^[32] Endgültig konnte der KATZ-Mechanismus jedoch erst durch die Synthese und Isolierung der Metallacyclobutadien-Komplexe (MCB) $[(\text{C}_3\text{Et}_3)\text{W}(\text{OR})_3]$ (**11**, **12**) belegt werden (siehe Schema 6).^[33,34]



Schema 6. Klassische „high-oxidation-state“-Route, zur Synthese verschiedener Wolfram-Alkyldinkomplex und die Generierung von MCBs nach SCHROCK.

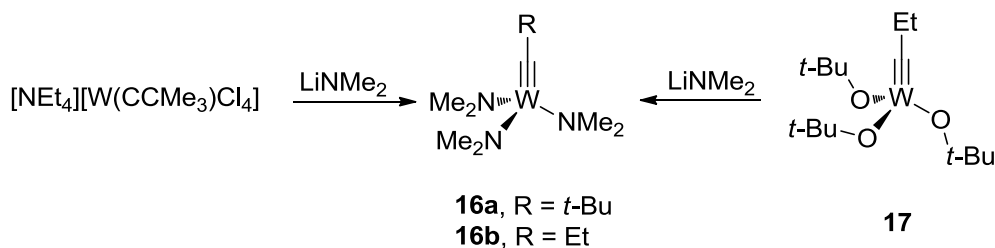
Das Grundgerüst für die moderne Alkinmetathese bildet der klassische Wolfram-Alkyldinkomplex **8**, der aus drei anionischen Liganden, einer Alkyldineinheit und dem Wolfram oder auch Molybdän in der höchsten Oxidationszahl +VI besteht. Bei der Suche nach geeigneten Liganden stellte sich schnell heraus, dass die Verwendung elektronenziehender Gruppen die Aktivität der Katalysatoren durch die Erhöhung der Elektrophilie am Metallatom begünstigt. Zudem muss ein gewisser minimaler sterischer Anspruch eingehalten werden, um die Dimerisierung der Komplexe und somit die Deaktivierung der Katalysatoren zu verhindern.^[35] Die Bedeutung dieser

Prinzipien wurde ab 1979 eingehend von M. H. CHISHOLM untersucht und führte später zu einer Alternative der „high-oxidation-state“-Route.^[36] Der von CHISHOLM entwickelte neue Ansatz geht zunächst vom Wolframhexachlorid (WCl_6) aus, das zu Wolframtetrachlorid (WCl_4) reduziert wird und durch eine anschließende Substitution mit LiNMe_2 zum Hexakis(dimethylamido)diwolfram (**13**) (siehe Schema 7) umgesetzt wird. Durch die Alkoholyse lassen sich die basischen Amidoliganden gegen verschiedene Alkoxidligenanden austauschen.^[37,38] SCHROCK und F. A. COTTON nutzten die aus der Diwolfram-Route gewonnene Verbindung (**14**), um sie im Anschluss durch die Verwendung von Alkinen in die entsprechenden Alkylidinkomplexe (**15**) zu spalten.^[39,40,108]



Schema 7. Spaltung der Diwolframverbindungen durch asymmetrische Alkine.

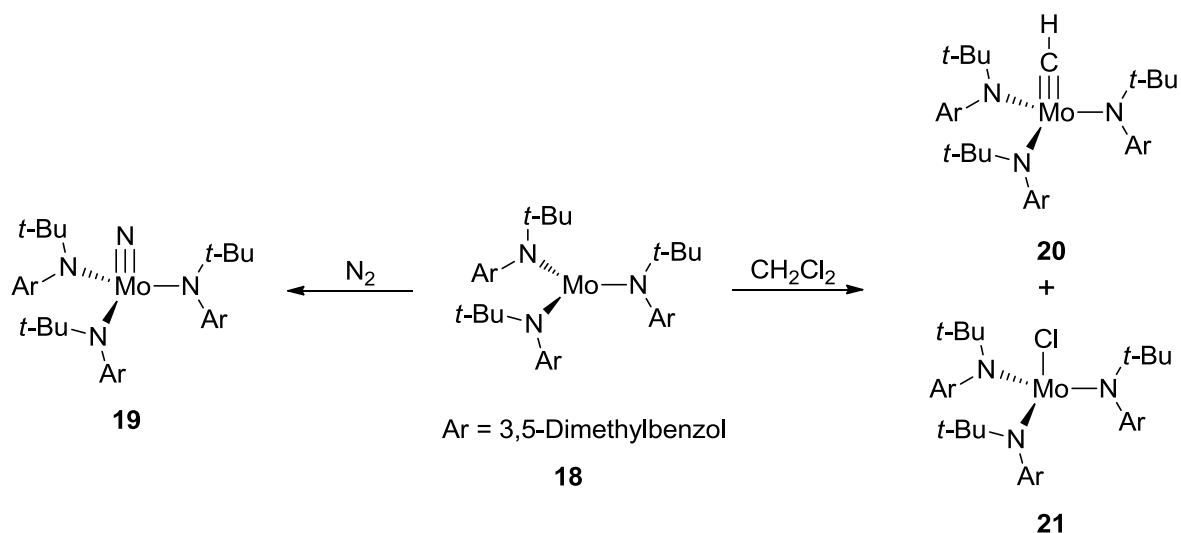
Da die Verwendung von Amidoliganden die relativ simple Alkoholyse zulässt, wurde 1982 von SCHROCK der Versuch unternommen, das monometallische Tris(dimethylamido)wolfram-Alkylidin-Analogon (**16a**) durch eine Salzmetathese von $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CCMe}_3)\text{Cl}_4]$ mit LiNMe_2 zu erzeugen (siehe Schema 8).^[40] Drei Jahre später ergänzte SCHROCK den Zugang zu **16b** durch die Salzmetathese von **17** mit LiNMe_2 .^[41]



Schema 8. Synthese der Tris(dimethylamido)wolfram-Alkylidinkomplexe nach SCHROCK.

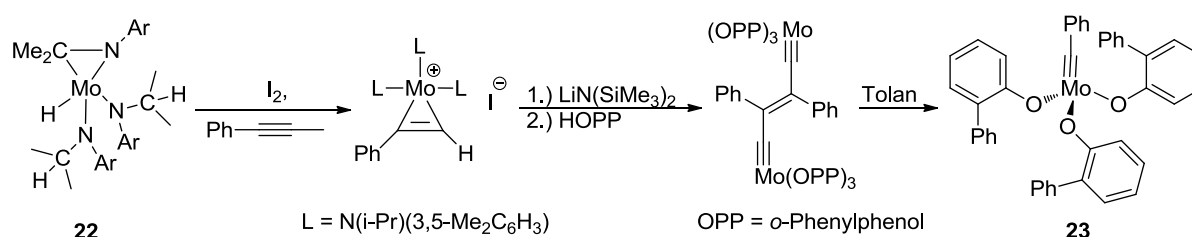
Die bimetallische Verbindung **13** wurde bezüglich der Alkoholyse mit verschiedenen Alkoholen untersucht und führte zu einer breiten Palette an Alkyldinkomplexen. Aufgrund der relativ einfachen Herstellung von **13** in guten Ausbeuten und der möglichen Spaltung zu diversen Alkyldinkomplexen setzte sich die Triamidowolfram-Alkyldin-Route jedoch nicht durch.

Die Verwendung von Molybdän als Analogon zu den Wolfram-Alkyldinkomplexen erlangte auf Grund schlecht gewählter Synthesestrategien erst 1995 durch C. C. CUMMINS an Bedeutung.^[42] Wie gezeigt werden konnte, aktiviert der Triamidomolybdän(III)-Komplex $[\text{Mo}\{\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar}\}_3]$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-Dimethylbenzol}$) (**18**) stöchiometrisch Distickstoff, was zur Bildung eines Molybdän(VI)-Nitridokomplexes (**19**) führt (siehe Schema 9).^[43] Durch diese Ergebnisse motiviert, gelang es A. FÜRSTNER, die Strategie auf die Alkinmetathese zu übertragen. Bei der Umsetzung von **18** mit CH_2Cl_2 konnten die beiden Komplexe **20** und **21** erhalten werden (siehe Schema 9).^[44] Dabei ist der Molybdän-Methylidinkomplex **20** das Hauptprodukt. Jedoch zeigte der Komplex **20** in der Alkinmetathese keine nennenswerte Aktivität, da bedingt durch die Methylidineinheit ein Zerfall der Verbindung **20** beobachtet wurde. Hingegen führt die Verbindung **21** mit internen Alkinen, durch bisher nicht vollständig verstandene, komplexe Redoxreaktionen zu katalytisch aktiven Katalysatoren.^[45] Obwohl **21** als Nebenprodukt gebildet wird, etablierte sich das CUMMINS-FÜRSTNER-System aufgrund der erhöhten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Vergleich zu den damaligen Wolfram-Alkyldinkomplexen, was FÜRSTNER besonders in der Naturstoffsynthese demonstrierte.^[46]



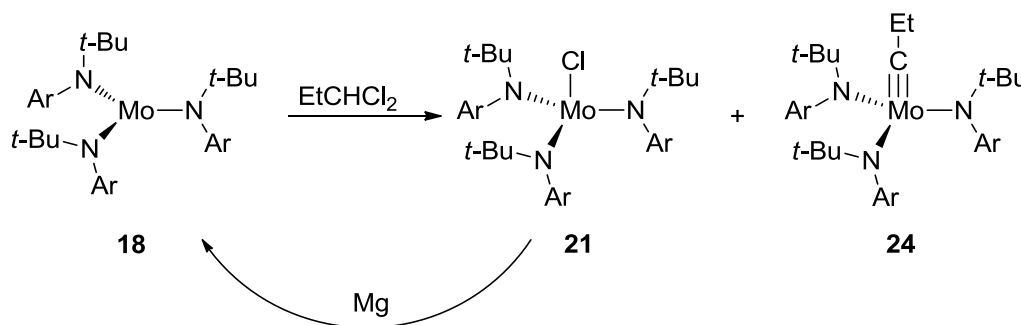
Schema 9. Aktivierung von N_2 und CH_2Cl_2 und die entsprechenden Produkte.

Trotz der geringen Aktivität von Alkyldinkomplex **20** erzeugte CUMMINS 2003 diverse Molybdän-Alkyldinkomplexe über eine alternative, jedoch mehrstufige und somit aufwendige Synthese.^[47] Ausgehend von dem Aziridinmolybdänkomplex $[Mo(H)(\mu^2-Me_2CNAr)\{N(i-Pr)Ar\}]$ **22** wurde der Benzylidinkomplex **23** mit sterisch anspruchsvollen Phenolliganden hergestellt (siehe Schema 10). Die Reaktivität konnte bei Raumtemperatur und mit geringer Katalysatorbeladung in der Metathese von 1-Phenylpropin nachgewiesen werden.



Schema 10. Herstellung des aktiven Molybdän-Katalysators **23** aus dem Aziridinmolybdänkomplex **22** nach CUMMINS.

Im selben Jahr gelang es J. S. MOORE einen leichteren Zugang zu Molybdän-Alkyldinkomplexen zu erhalten. Er modifizierte die von FÜRSTNER entwickelte Route durch die Zugabe von Reduktionsmitteln.^[48] Dadurch gelang die Synthese des Molybdän-Propylidinkomplexes (**24**) in Ausbeuten von über 90% (siehe Schema 11). Unter der Verwendung von 1,1-Dichloropropan, Magnesium und dem Molybdänkomplex **18** konnte die entstandene Verbindung **21** wieder zu **18** reduziert werden, wobei schlussendlich **24** in ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden konnte. MOORE hatte auch zeigen können, dass die Alkoholyse von **24** vor allem mit *p*-Nitrophenol *in situ* hervorragende katalytische Eigenschaften liefert.^[49]



Schema 11. „Recycling-Strategie“ durch Reduktionsmittel nach MOORE.

Neben der Entwicklung der „Recycling-Strategie“ führte MOORE die „precipitation driven“ Methode zur Verschiebung des Metathesegleichgewichts zum vollen Umsatz der Substrate ein.^[50] Durch die Verwendung unsymmetrischer Alkine mit einem besonders unlöslichen Rest konnte während der Alkinmetathese das sich bildende Nebenprodukt ausgefällt werden.

1.2.2. Die moderne Alkinmetathese

Dank der Bemühungen vieler Wissenschaftler auf dem Feld der Alkinmetathese existieren heute eine Vielzahl an Alkylidinkomplexen, die in der Lage sind interne Alkine unter Schutzgas, bei Raumtemperatur, mit hoher Geschwindigkeit und exzellenten Umsätzen zu katalysieren.^[51] Zudem wurden Katalysatoren entwickelt, welche die Herstellung wohldefinierter Polymere und Makrocyclen ermöglichen (siehe Abbildung 2).^[52]

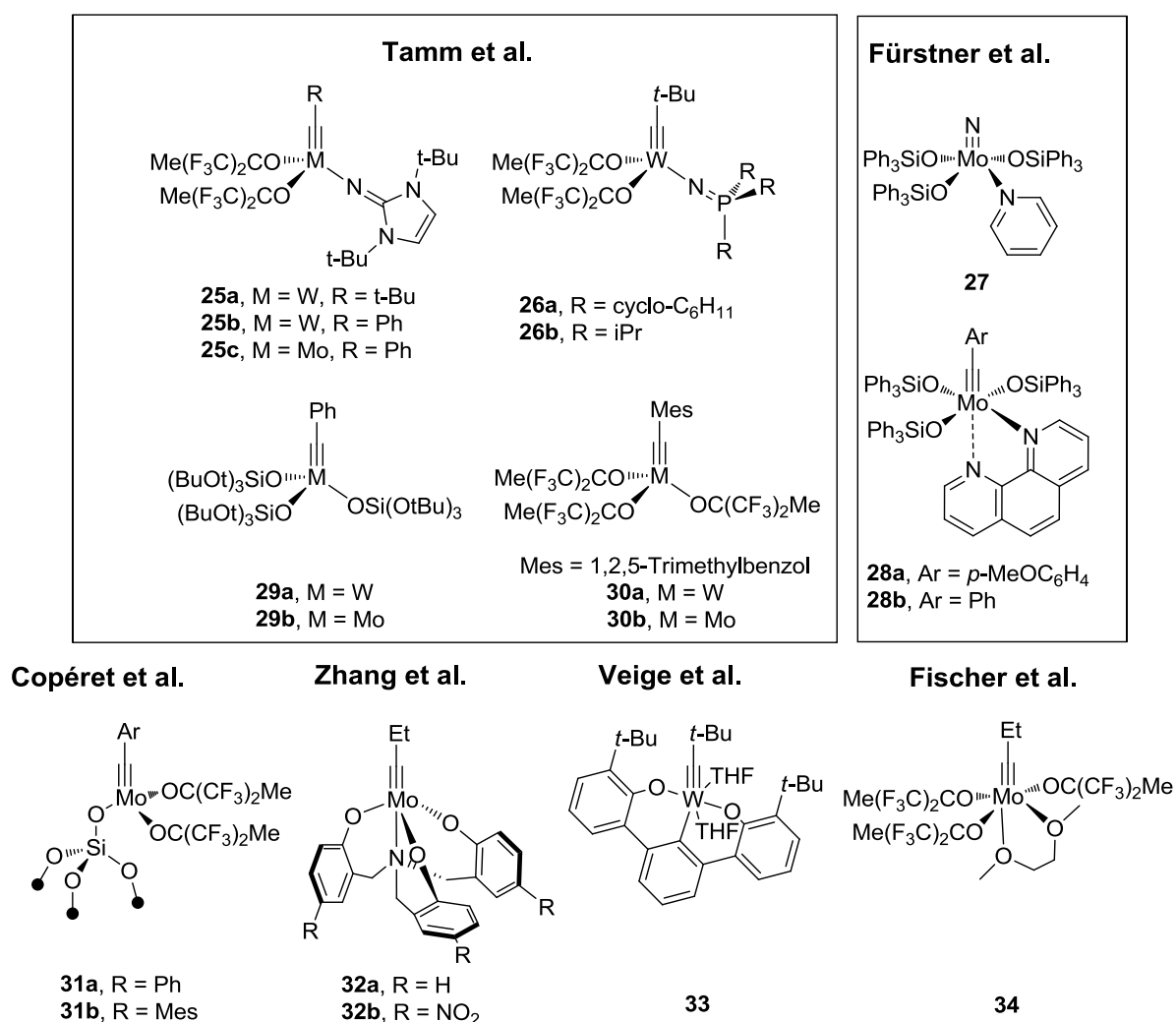
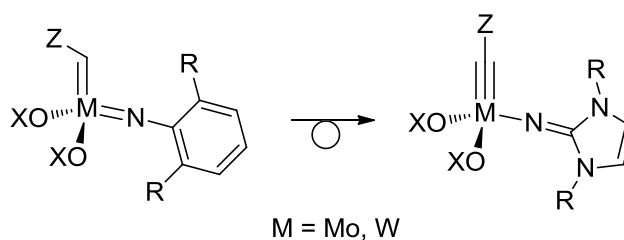


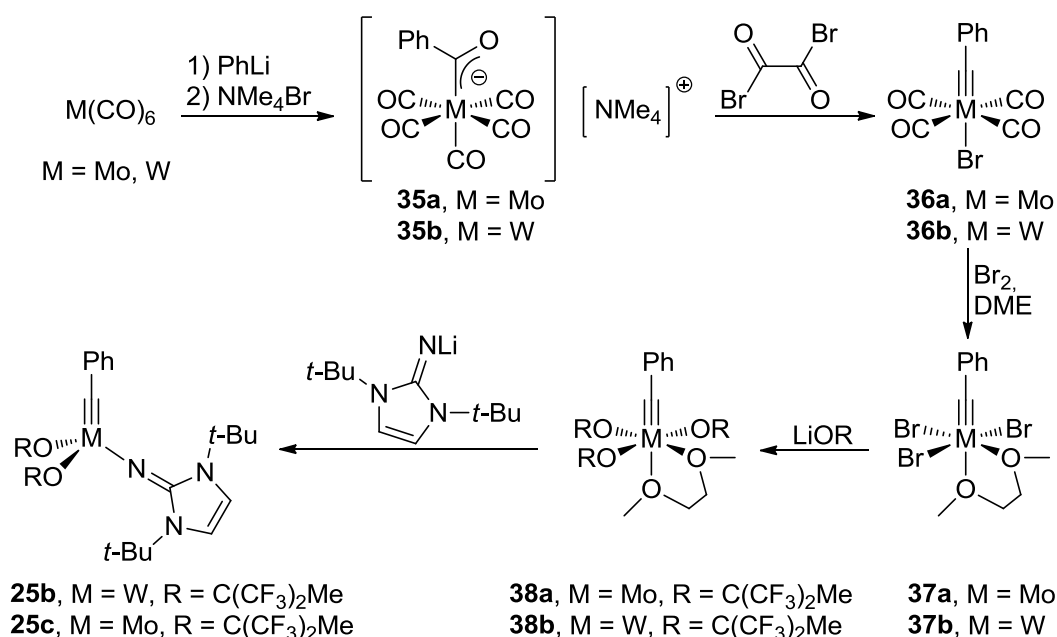
Abbildung 2. Ein Überblick der modernen Katalysatoren für die Alkinmetathese.

Inspiziert von dem äußerst aktiven Olefinmetathese-Katalysator **2** begann die Arbeitsgruppe von M. TAMM, dieses Katalysatordesign zur Erzeugung eines Wolfram-Alkylidinkomplexes zu adaptieren.^[53] Um den isoelektronischen „push-pull“-Effekt zu erhalten, wurde der dianionische Imidoligand durch einen monoanionischen Imidazolin-2-iminato- oder Phosphoraniminatoliganden ausgetauscht. Des Weiteren wurde die Alkylideneinheit durch eine Alkylidineinheit ersetzt, um den Komplex für die Alkinmetathese zu aktivieren und um die Verbindung isostrukturell zu belassen (siehe Schema 12).^[54,55]



Schema 12. Isostrukturelles und isoelektronisches Designkonzept für Alkylidinkomplexe nach TAMM.

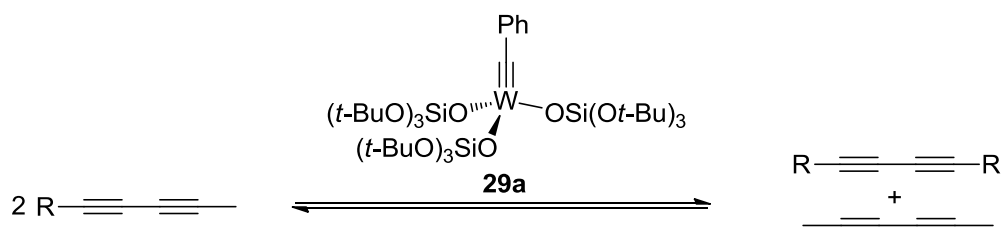
Unter der Verwendung der „high-oxidation-state“-Route wurden diverse Komplexe hergestellt, unter denen sich die Verbindungen **25a** und **26** als hochreaktiv in der Alkinmetathese hervorhoben und gegenüber einem breiten Spektrum an Substraten mit funktionellen Gruppen tolerant sind.^[53–58] Darüber hinaus gelang es der Arbeitsgruppe von TAMM, die „low-oxidation-state“ Syntheseroute neben der „high-oxidation-state“-Route zu etablieren, die im Vergleich bessere Ausbeuten und die vielfältige Variation der Alkylidineinheit zulässt.^[59] Zudem ist sie für Wolfram und Molybdän gleichermaßen geeignet (siehe Schema 13).^[60,61]



Schema 13. Darstellung der „push-pull“-Systeme nach der „low-oxidation-state“-Route nach TAMM.

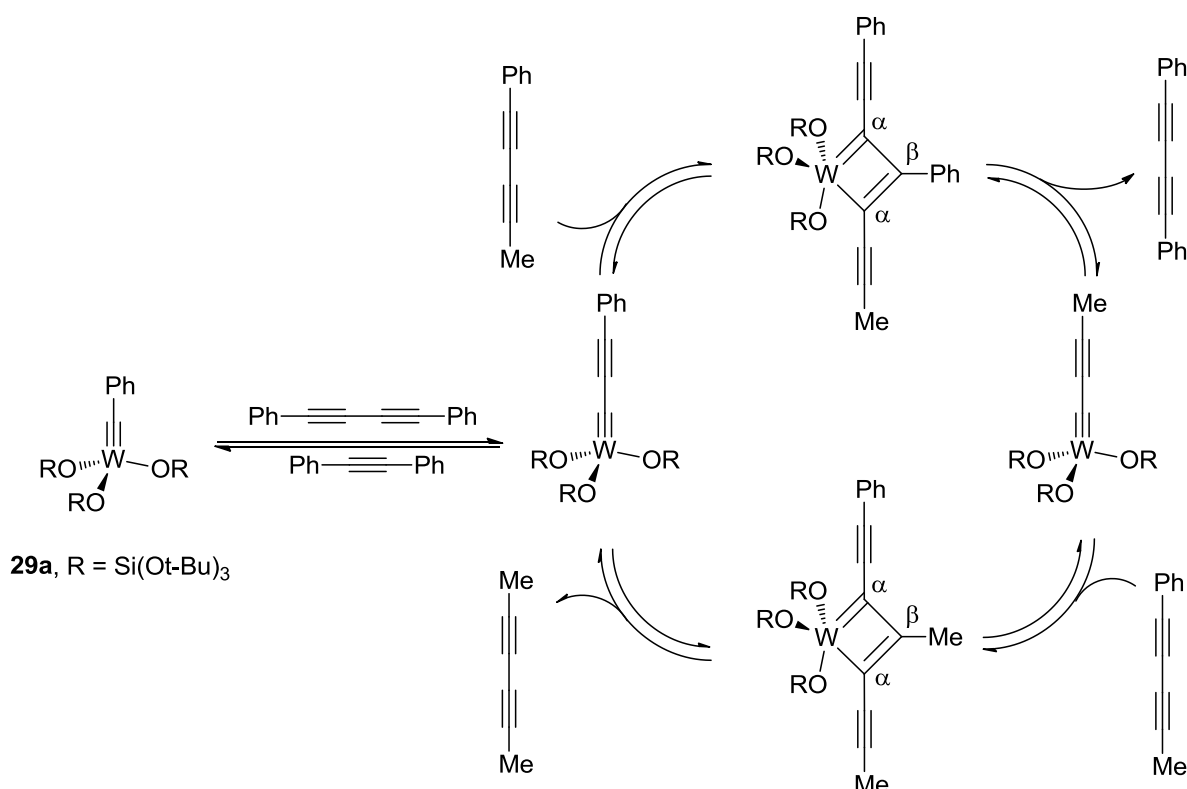
Bei der „low-oxidation-state“-Route wird unter Verwendung von $M(CO)_6$ zunächst der FISCHER-Acylkomplex **35** durch Zugabe von PhLi hergestellt.^[62] Eine anschließende Oxidation mit Oxalylbromid erzeugt den FISCHER-Benzylidinkomplex **36**^[63], der mit Br_2 durch die Zugabe von einem Überschuss an DME weiter zu dem Tribromometall-Benzylidinkomplex **37** oxidiert.^[64] Diese Verbindung dient als Ausgangsmaterial für die Salzmetathese durch Alkoholate und reagiert unter anderem mit $LiOC(CF_3)_2Me$ zu der Verbindung **38**.^[59] Erst jetzt können durch die Zugabe des Imidazolin-2-iminato-Salzes die Verbindungen **25b** und **25c** erhalten werden.

Inspiriert durch die Forschung an geträgerten Alkyldinkomplexen auf Silicaoberflächen von J.-M. BASSET^[65], MOORE^[66] und dem homogenen siloxy-basierten Katalysatorsystem **27** von FÜRSTNER^[67,68] unternahm S. LYSENKO im Arbeitskreis TAMM den Versuch, das Tris(*tert*-butoxy)siloxywolframbenzylidin **29a** herzustellen.^[69] Unter der Verwendung der „low-oxidation-state“-Route gelang es ihm, nicht nur den Komplex herzustellen, sondern auch ihre Reaktivität in der Alkinmetathese zu beweisen. Zudem stellte sich heraus, dass Komplex **29a** aktiv und von noch größerer Bedeutung, selektiv in der Metathese von konjugierten 1,3-Diinen ist (siehe Schema 14).^[70,71] Zwar war die katalytische Metathese konjugierter Diene bereits bekannt, jedoch war noch keine selektive Umsetzung möglich.^[72]



Schema 14. Selektive Metathese konjugierter 1,3-Diine mit Hilfe von **29a** nach TAMM.

Der Mechanismus dieser Reaktion wurde eingehend mit ^{13}C -markierten Substraten studiert und von TAMM als $\alpha\alpha$ -Mechanismus postuliert (siehe Schema 15).^[70,73]

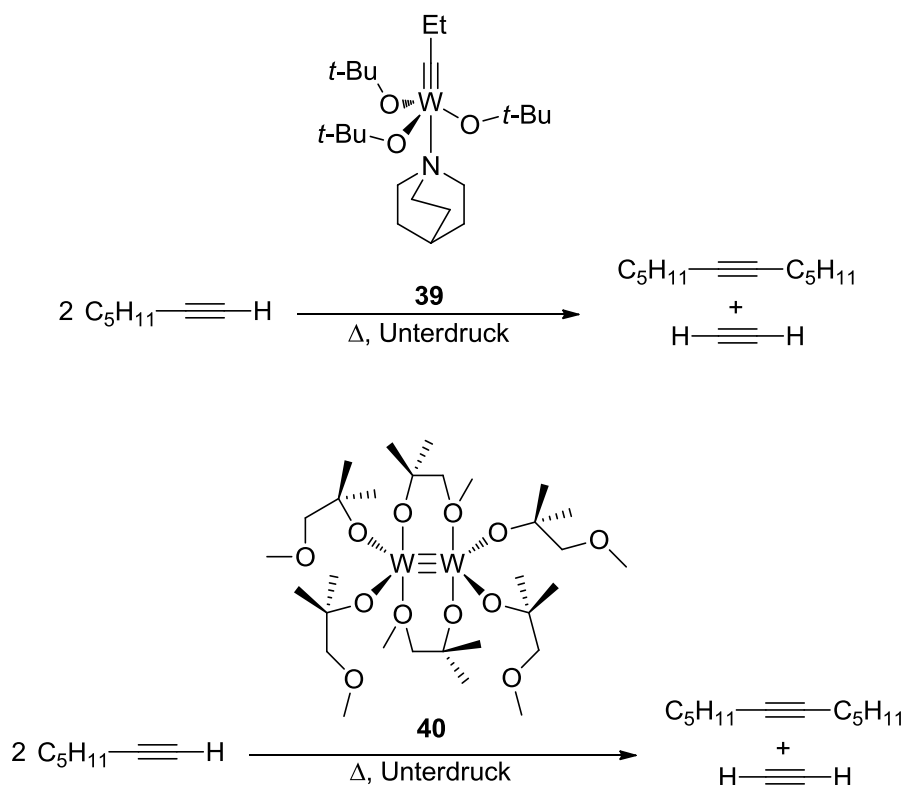


Schema 15. Postulierter $\alpha\alpha$ -Mechanismus der konjugierten Diinmetathese.

In der Katalyse wird **29a** zunächst in die aktive Alkynylalkylidin-Spezies überführt. Anschließend kommt es bei der [2+2]-Cycloaddition des Diins mit der aktiven Spezies zu einer Ausrichtung der Alkynyleinheiten in den jeweiligen α -Positionen. Die darauf folgende [2+2]-Cycloreversion führt zur Bildung der jeweiligen symmetrischen Produkte. Auch die Entstehung eines C_4 -verbrückten bimetallichen Komplexes ist nicht auszuschließen, wobei jedoch in Lösung das Alkynylalkylidin vorherrscht. Bei vollständigem Umsatz kommt es nach weiterer Reaktionszeit zu einer langsamen Disproportionierung der konjugierten Diine in das Monoin und in das jeweilige langkettigere Triin oder Tetraen.^[71] Dies wird über den $\alpha\beta$ -Mechanismus beschrieben, bei dem

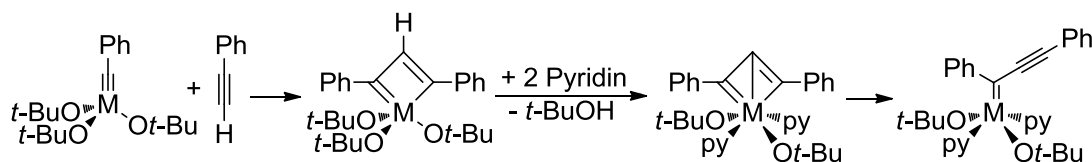
sich die Alkinyleinheiten bei der [2+2]-Cycloaddition in α und β -Position befinden und bei der [2+2]-Cycloreversion die entsprechenden Disproportionierungsprodukte bilden.

Nahezu zeitgleich synthetisierte B. HABERLAG im Arbeitskreis von TAMM die Tris(hexafluoro-*tert*-butoxy)metall-Mesitylidinkomplexe **30a** und **30b**.^[74] Die Idee entstammt DFT-Berechnungen, welche die Komplexe **30a** und **30b**, mit den Aktivierungsenthalpien von 13.6 kcal mol⁻¹ und 24.4 kcal mol⁻¹, als besonders aktive Katalysatoren darstellten. Im Vergleich wurde für den bereits bekannten und sehr aktiven Komplex **25b** eine Aktivierungsenthalpie von 26.1 kcal mol⁻¹ ermittelt, die somit noch über den Komplexen **30a** und **30b** liegt. Experimentell ließ sich für **30a** mit 3-Pentinylnbenzylether keine Aktivität feststellen, wohingegen sich **30b** als hochaktiv und sogar schnellstes System im Arbeitskreis TAMM herausstellte.^[75] Durch das Substratscreening wurden infolge auch terminale Alkine bezüglich der Aktivität des Komplexes **30b** untersucht. Wie sich herausstellte, ließ sich eine Bandbreite terminaler Alkine in der ACM aber auch RCAM in guten Ausbeuten mit **30b** umsetzen, was zur Etablierung der neuen Alkinmetatheseklasse „TAM“ (Terminal Alkyne Metathesis) führte.^[74,75] Die effektive Umsetzung dieser Alkine war bis zu dem Zeitpunkt nur von einigen Systemen von MORTREUX bekannt. Er setzte unter anderem mittels des donierenden Chinuclidins in Verbindung mit dem Schrock-Katalysator **8** oder nur unter der Verwendung der Diwolfram-Verbindung [W₂(MMPO)₆] (**40**) (MMPO = 1-Methoxy-2-methyl-2-propanolato) das 1-Heptin in Ausbeuten zwischen 70% und 80% um (siehe Schema 16).^[76,77]



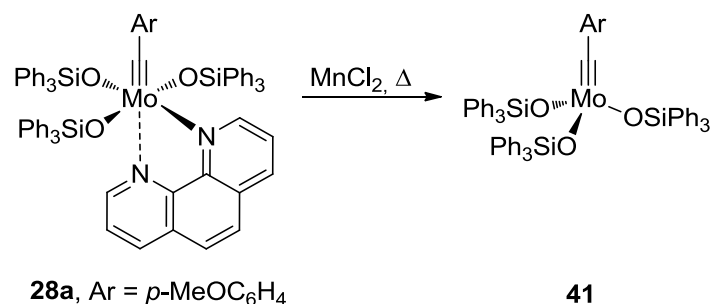
Schema 16. Metathese terminaler Alkine unter der Verwendung der Katalysatoren **39** und **40** durch MORTREUX.

Der Grund für den schlechten Zugang zur terminalen Alkinmetathese wurde von SCHROCK und M. R. CHURCHILL auf die Bildung eines Deprotio-MCB-Intermediates zurückgeführt.^[34,78] Sobald die Acetyleneinheit in dem MCB-Intermediat in β -Position zum Metall steht, führt die Deprotonierung der β -Position zur Abspaltung eines Liganden z.B. eines Alkohols. Das β -Kohlenstoffatom bildet eine Bindung zum Metallatom aus. Dies führt entweder zur Deaktivierung des Katalysators oder zu der Entstehung von Olefinpolymeren durch die Ausbildung eines Metallcarbens (siehe Schema 17).^[76]



Schema 17. Von SCHROCK beobachtete Deaktivierung des Katalysators und der Bildung einer Deprotiospezies, stabilisiert durch Pyridin (py) mit anschließender Umwandlung zum Alkylidenkomplex.

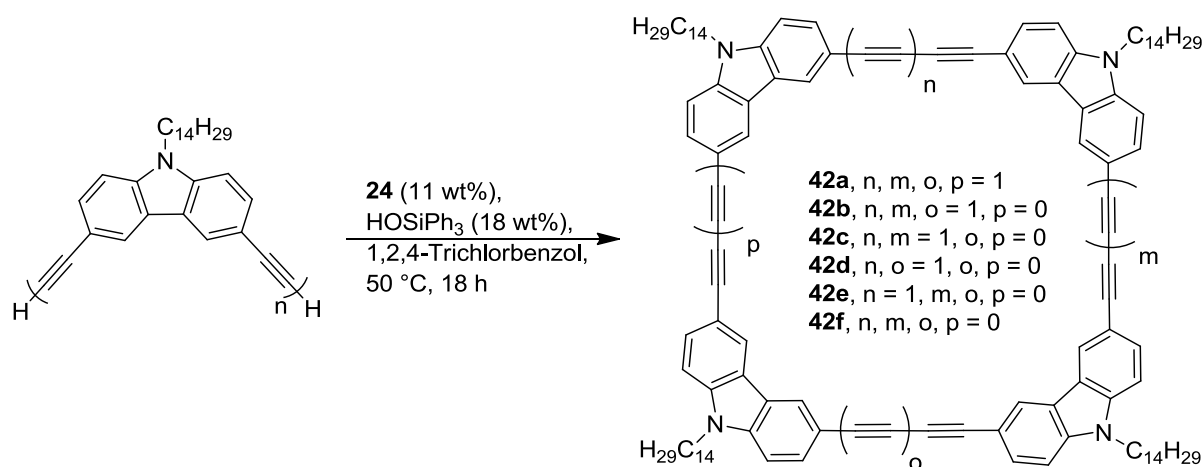
Parallel zu den Arbeiten von TAMM berichtet der Arbeitskreis von FÜRSTNER über die Darstellung des auf triphenylsiloxy-basierten Molybdän-Alkyldinkomplexes **28** über die „low-oxidation-state“-Route.^[68] Zunächst von M. J. A. JOHNSON und seinen Arbeiten in der Nitril-Alkin-Metathese durch Molybdän-Nitridokomplexe inspiriert,^[79,80] stellte der Arbeitskreis von FÜRSTNER den Molybdän-Nitridokomplex **27** über die Trisamidomolybdän-Route her.^[67] Wie sich zeigte, ist der Komplex äußerst stabil und sogar an Luft für kurze Zeit handhabbar, dies jedoch auf Kosten der Aktivität. Diese Erkenntnisse nutzend, stellte FÜRSTNER den Komplex **28** her und erzeugte somit einen luftstabilen Komplex, der sich leicht durch Zugabe schwacher Lewisäuren wie MnCl_2 oder ZnCl_2 aktivieren lässt (siehe Schema 18).^[68] Der donorfrem Komplex **41** wurde von FÜRSTNER unter anderem eingehend in der RCAM zur Naturstoffsynthese aber auch mit einfachen Substraten in der ACM untersucht.^[81] Die Reaktion erfolgte dabei in Gegenwart von Molekularsieb der Porengröße 4 oder 5 Å, um kleine Alkine zu absorbieren und das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben.^[68, 82] Nach der Entdeckung der Diinmetathese und Etablierung der „TAM“ konnte auch FÜRSTNER nachweisen, dass sein Katalysator ebenfalls terminale Alkine aber auch Diine unter Verwendung höherer Katalysatorbeladung umsetzen kann.^[83–86]



Schema 18. Aktivierung des luftstabilen Komplexes **28** durch MnCl_2 .

Andere Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der Alkinmetathese finden sich in den Arbeitskreisen von J. S. MOORE, W. ZHANG, C. NUCKOLLS, F. FISCHER UND C. CO-PÉRET. Neben der Etablierung der „Recycling-Strategie“ beschäftigen sich MOORE et al. mit dem Aufbau komplexer Makrocyclen unter Verwendung der Alkinmetathese.^[87] Unter anderem wurde der Komplex **24** *in situ* mit *p*-Nitrophenol umgesetzt, um tetramere Carbazole aufzubauen, die durch Alkinbrücken miteinander verbunden sind. Weiterführend polymerisierte die Arbeitsgruppe Carbazole mit zwei Acetyleneinheiten durch eine Kupfer-Kupplungsreaktion und depolymerisierte das Polymer anschlie-

Bend durch die Zugabe von **24** und HOSiPh_3 zu tetramerem Carbazol mit Ethin und Butadiin verbrückenden Einheiten (**42a-f**) (siehe Schema 19).^[72]



Schema 19. Depolymerisation von Polycarbazol durch Verwendung der Alkinmetathese nach MOORE.

Auch W. ZHANG beschäftigt sich mit der Herstellung verschiedener Makrocyclen unter der Zuhilfenahme von ADIMET und ROAMP und führte diesbezüglich die Synthese des ersten multidentalen, triphenol-basierten Alkylidinkomplex **32** ein (siehe Abbildung 2).^[88] Ähnliche Systeme nutzt auch NUCKOLLS, dessen Schwerpunkt auf der Anwendung der ROAMP liegt.^[89] Im Gegensatz dazu nutzt der Arbeitskreis von A. S. VEIGE pincer-basierte Wolframkomplexe, wie z.B. **33**, um Alkine äußerst effektiv zu Olefinpolymeren oder Olefine direkt zu cyclischen Polymeren umzusetzen.^[90]

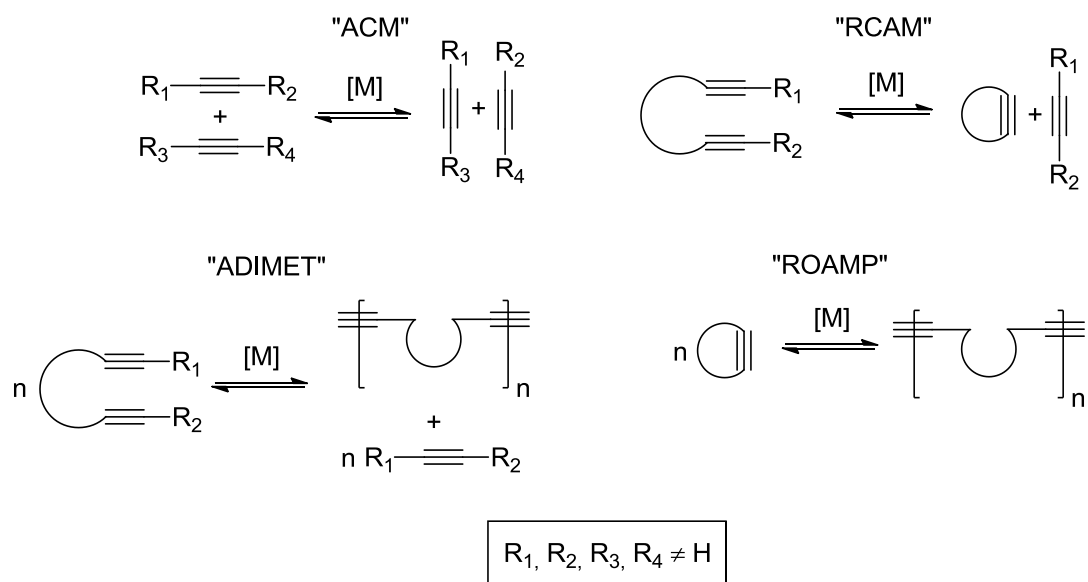
Der Arbeitskreis von F. FISCHER nutzt die ROAMP, um mithilfe des Komplexes **34** von TAMM strukturell kontrollierte Polymere über den Effekt des regioselektiven “back-biting” herzustellen. Dabei erzielten sie nicht nur die Kontrolle über die Synthese linearer Polymere, sondern konnten auch cyclische, definierte Polymere herstellen.^[91] Dies gelang ihnen über die Veränderung der Alkylidengruppe von sterisch anspruchsvollen zu weniger anspruchsvollen Einheiten.

Die Arbeitsgruppe von COPÉRET nutzte ebenfalls den Molybdänkomplex **34**, um diesen auf speziell modifizierten Siliziumoxidflächen zu tragen. Wie sich zeigte, sind die dabei entstandenen Komplexe **31a** und **31b** zwar äußerst empfindlich, werden jedoch durch Zugabe von zusätzlich gereinigtem Substrat hochaktiv in der Alkinmetathese.^[92] Dieses heterogene System ist eine ideale Ergänzung für die Anwendung der Alkinmetathese und wird sicherlich noch weiter erforscht werden.

1.2.3. Reaktionsklassen der Alkinmetathese

Die Reaktionsklassen der Alkinmetathese stimmen in ihrem Charakter mit denen der Olefinmetathese überein. Aus diesem Grund werden die unter Schema 4 erwähnten Klassen in einem kurzen Überblick, bezogen auf Alkine, in Schema 20 vorgestellt.

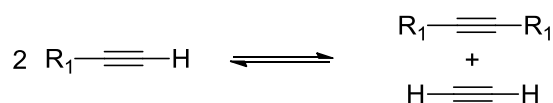
In Anlehnung an die Olefinmetathese lassen sich für die Alkinmetathese die Klassen für interne Alkine zunächst in die Kategorien „**Alkyne Cross Metathesis**“ (ACM), „**Ring-Closing Alkyne Metathesis**“ (RCAM), „**Ring-Opening Alkyne Metathesis Polymerization**“ (ROAMP) und „**Acyclic Diyne METathesis polymerization**“ (ADIMET) einteilen (siehe Schema 20). Die Enin-Metathese findet im Gegenzug keine Anwendung in der Alkinmetathese, da die resultierenden Produkte bislang hauptsächlich durch die Olefinmetathese mit Rutheniumalkylidenen erhalten werden.^[93]



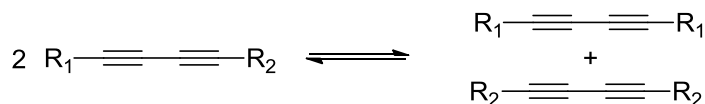
Schema 20. Klassische Reaktionstypen der internen Alkinmetathese.

Im Fokus aktueller Forschung stehen die terminale Alkinmetathese, sowie die Diin- und Nitril-Alkin-Kreuzmetathese (siehe Schema 21).^[70,71,74,83–86,94]

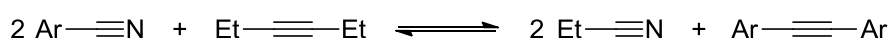
"TAM"
Allgemeine Terminale Alkinmetathese



Allgemeine Diinmetathese



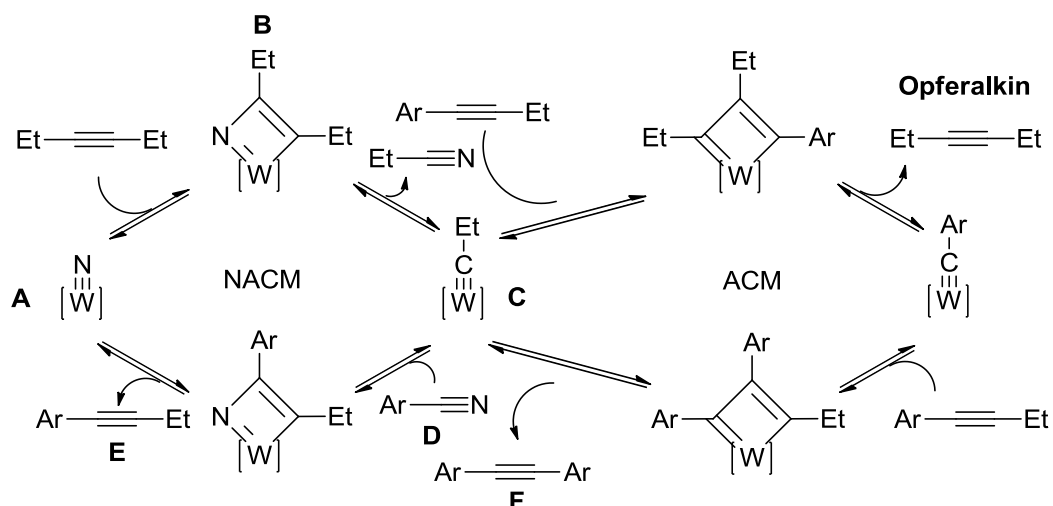
"NACM"
Nitril-Alkin Kreuzmetathese



Schema 21. Besondere Klassen der Alkinmetathese.

Während die Reaktionsklassen aus Schema 20 auf die terminale Alkinmetathese und Diinmetathese erweiterbar sind, läuft die Nitril-Alkin-Kreuzmetathese anders ab.

Die „**Nitrile Alkyne Cross Metathesis**“ (NACM) beruht hauptsächlich auf den Arbeiten von JOHNSON und verknüpft die Katalysezyklen der klassischen ACM und der NACM (siehe Schema 22). Dies ist notwendig, da aus dem Nitril während der Katalyse kein Distickstoff entsteht und erst durch Zugabe eines Opferalkins, z.B. 3-Hexin, die Reaktion katalytisch verläuft.^[94]



Schema 22. Postulierte Katalysezyklen der Nitril-Alkin-Kreuzmetathese mit 3-Hexin als Opferalkin.

Zuerst reagiert mittels der [2+2]-Cycloaddition ein Opferalkin mit dem Nitridokomplex (**A**) unter Ausbildung des Azametallacyclobutadiens (**B**). Über den Schritt der Cycloreversion entsteht der Alkylidinkomplex (**C**) und das Propionitril. Nun kann das Benzonitril (**D**) mit **C** reagieren und unter Abspaltung des unsymmetrischen Alkins (**E**) wieder den Katalysator **A** bilden. Im zweiten rechten Katalysezyklus erfolgt eine klassische ACM, wobei das Alkin **E** unter den entsprechenden Mechanismen zu dem Tolan-Derivat (**F**) reagiert.

1.3. Zielsetzung

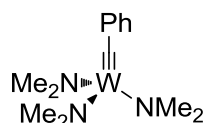
„Nur wer sein Ziel kennt, findet den Weg.“

Frei übersetzt von Laozi (600 v. Chr.),

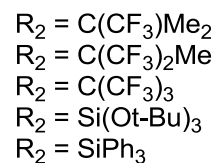
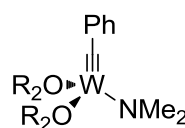
legendärer chinesischer Philosoph.

Die Arbeiten im Arbeitskreis Tamm beruhen hauptsächlich auf dem Katalysatordesign unter Variation der dazugehörigen Parameter: Alkylidineinheit, Ligand und Metallatom. Durch die Synthese der „push-pull“-Systeme konnten hochaktive Katalysatoren gewonnen werden. Dabei wurde als elektronenziehender Ligand oft das Hexafluoro-*tert*-butoxid genutzt und der elektronenschiebende Ligand erst über den Umweg der Salzmetathese eingeführt (siehe Schema 13).^[53–55,59–61] Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der direkten Synthese von „push-pull“-Katalysatoren, der Variation des Fluorierungsgrades der *tert*-Butoxidliganden und der Verwendung der beiden aktuell sehr erfolgreich genutzten Siloxidliganden von FÜRSTNER und TAMM (Komplexe **27**, **28** und **29a**).^[67–71,82] Zu diesem Zweck wird als Ausgangsmaterial der in der Literatur bereits beschriebene bimetallische Komplex **13** hergestellt und das Synthesekonzept eines neuen, monometallischen Tris(dimethylamido)wolfram-Benzylidinkomplexes ausgearbeitet. Die „push-pull“-Katalysatoren sollen über eine Alkoholyse dargestellt werden. Des Weiteren wird in dieser Arbeit der Versuch unternommen die zwei trisubstituierten Tris(fluoro-*tert*-butoxy)- und Tris(triphenylsiloxy)wolfram-Benzylidinkomplexe herzustellen, um zusammen mit den neuen „push-pull“-Systemen fundamentale Lücken zu schließen (siehe Abbildung 3).

Konzept der neuen Ausgangsverbindung



Konzept der "push-pull" Systeme



Konzept der trissubstituierten Systeme

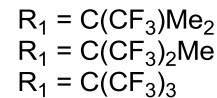
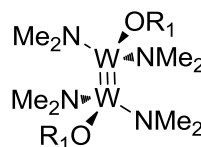
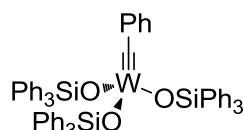
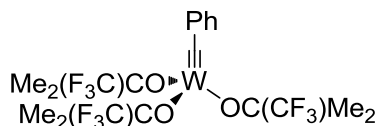
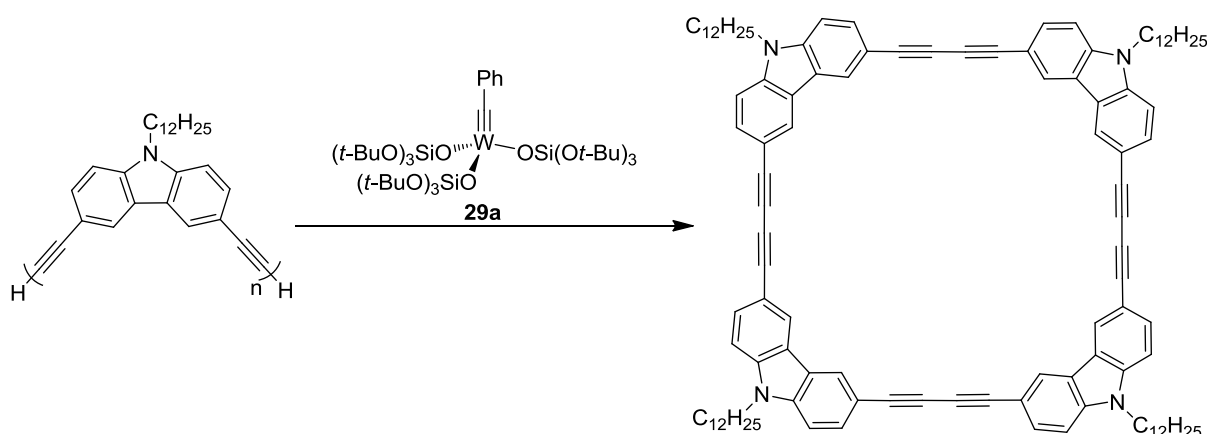


Abbildung 3. Konzeptvorstellung neuartiger Katalysatoren für die Alkinmetathese.

Alle Komplexe werden mit einem etablierten Standardverfahren des AK TAMM auf ihrer Aktivität in einer ACM, unter Verwendung eines Modellsubstrates, untersucht.^[60,61,92] Der Verlauf der Metathese wird mit GC, GPC und NMR analysiert.

Neben der Erforschung des Einflusses der Liganden am Wolframalkylidin wird der Komplex **29a** in der Diinmetathese untersucht. Inspiriert von MOORE (siehe Schema 9) wird der Wolframkomplex **29a** auf die Depolymerisation von Polycarbazol angewandt und die Selektivität bezüglich der sich bildenden Alkinbrücken des Tetramers mit Hilfe der GPC und MALDI-TOF Analyse ergründet (siehe Schema 23).^[72]



Schema 23. Konzept der Depolymerisation von Polycarbazol inspiriert von MOORE.

2. Ergebnisse und Diskussion

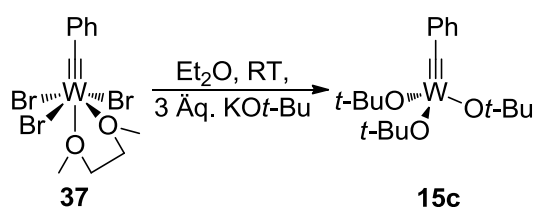
„Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.“

Albert Einstein (1879 - 1955),

theoretischer Physiker

2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Wahl der richtigen Syntheseroute ist für die erfolgreiche Darstellung der Zielverbindungen von enormer Wichtigkeit. Jeder einzelne Reaktionsschritt sollte übersichtlich sein, zu guten Ergebnissen mit hohen Ausbeuten führen und die Produkte gut isolierbar sein. Zudem sollte die Gesamtsynthese in ihren Schritten möglichst gering sein, um vermeidliche Fehlerquellen zu minimieren. Als Ausgangskomplex für die Herstellung des Tris(dimethylamido)wolfram-Benzylidins (**43**) ist die erfolgreiche Synthese von **15c** nötig. Da im Arbeitskreis TAMM die „low-oxidation-state“-Route gut untersucht ist und zu guten Erfolgen in der Herstellung neuartiger Komplexen führte, wurde zunächst versucht, **15c** aus dem Komplex **37** durch die Zugabe von KO t -Bu zu erhalten (siehe Schema 24).^[59,75]

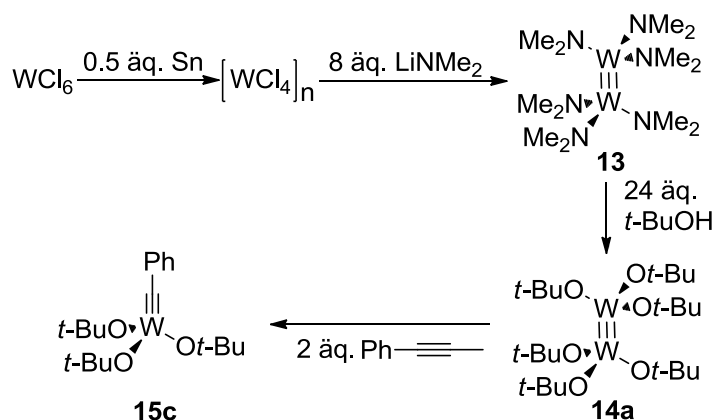


Schema 24. Darstellung der Ausgangsverbindung **15c** über die „low-oxidation-state“-Route.

Diese Route liefert gute Ergebnisse, wobei die Ausbeuten zum einen mit maximalen 61% zwar gute sind, die Herstellung des Tribromids **37** jedoch äußerste Sorgfalt bedarf. Da die „high-oxidation-state“-Route durch ihre aufwendigen Syntheseschritte keine Option darstellt, wurde die bimetallische Route gewählt (siehe Schema 25). Zunächst wird frisch sublimiertes WCl₆ in 1,2-Dichloroethan vorgelegt und mit 0.5 Äq. elementarem Zinn Pulver über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.^[95] Anschließend wird die Suspension für 2 Tage bei 90 °C refluxiert und das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt. Im Gegensatz zu der Literaturstelle wird der Feststoff nicht mehrmals in Dichlormethan suspendiert und abzentrifugiert, sondern in einer Subli-

mationsapparatur unter Kühlung des Sublimationsfingers auf 200 °C erhitzt, um die Nebenprodukte und vor allem die Edukte durch Sublimation zu entfernen. Der übrige graue Feststoff ist das WCl_4 , welches nicht weiter analysiert wird und direkt weiter umgesetzt werden kann. Dazu wird das WCl_4 in Diethylether vorgelegt und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Dann werden 4 Äquivalente des LiNMe_2 in Tetrahydrofuran gelöst und in einem kühlfähigen Tropftrichter mit Eis auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird das LiNMe_2 in einem Zeitraum von 5 h langsam der WCl_4 Suspension zu getropft, wobei sich die Suspension braun-gelb färbt. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension über Nacht bei RT gerührt und danach für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mehrmals mit THF gewaschen wurde, kann das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt werden. Der übrige Feststoff wird in eine Sublimationsapparatur überführt und auf 140 °C erhitzt. Das Produkt **13** scheidet sich am wassergekühlten Sublimationsfinger in Form gelber Mikrokristalle in 77% Ausbeute ab. Das ^1H -NMR stimmt mit den Literaturwerten überein und zeigt eine breite Resonanz bei 3.42 ppm und die charakteristische Resonanz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 49.6 ppm.^[96]

Im nächsten Schritt wird **13** in Toluol vorgelegt, mit 24 Äq. *t*-BuOH versetzt und bei RT über Nacht gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt wird lässt sich das Produkt **14a** bei –35 °C aus wenig Hexan kristallisieren.^[97] Wird **14a**, wie nach den Anweisungen von SCHROCK in Pentan statt mit 2 Äq. Phenylbut-1-in, mit Phenylprop-1-in nach COTTON versetzt und bei RT für 1 Stunde gerührt, lässt sich das Produkt **15c** nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Ölpumpenvakuum quantitativ und sauber erhalten.^[39,40,108]

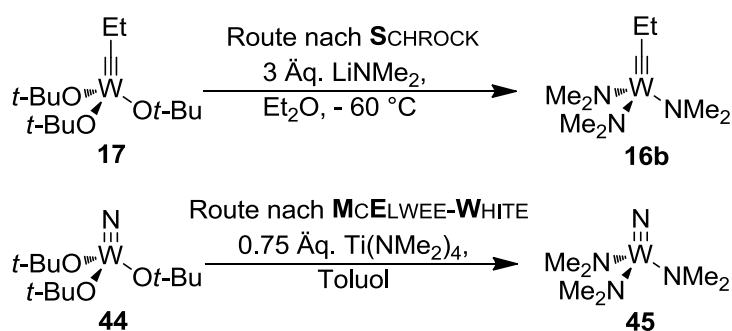


Schema 25. Synthese von **15c** über die bimetallische Route.

Alle vier Reaktionsschritte sind sehr einfach durchzuführen. Zudem lassen sich alle Produkte sehr sauber isolieren. Die Verbindung **13** ist nicht nur Ausgangsmaterial für die Synthese des Wolframbenzylidins **15c**, sondern bietet die Möglichkeit, andere Liganden durch Alkoholyse der Amidogruppen einzuführen.

2.2. Darstellung des Tris(dimethylamido)wolfram-Benzylidin-komplexes (**43**)

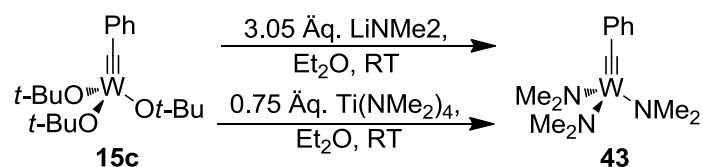
Die Synthese von **43** erfolgt nach zwei literaturbekannten Verfahrensweisen (siehe Schema 26). Das erste Verfahren basiert auf den Bemühungen von SCHROCK, bei dem ausgehend von **17** durch LiNMe_2 die Alkoxidliganden ausgetauscht wurden.^[41] In der vorliegenden Arbeit konnten bei einer leicht durchführbaren Reaktion die Alkoxidgruppen von **15c** durch die Verwendung von 3.05 Äquivalente LiNMe_2 in Et_2O bei RT über Nacht substituiert werden (siehe Schema 27). Das Lösungsmittel muss anschließend bei 0 °C unter Ölpumpenvakuum entfernt werden, da das flüchtige **43** sonst sublimiert. Der Rückstand wird anschließend in wenig kaltem Pentan aufgenommen, um das verbliebene LiOt-Bu durch Filtration auszuwaschen. Der Filterkuchen wird mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und in der Kälte unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird somit als hellgelbes Pulver zu 70% Ausbeute isoliert.



Schema 26. Synthesestrategie von SCHROCK und MCELWEE-WHITE.

Die zweite Route basiert auf den Arbeiten von MCELWEE-WHITE.^[98] Diese Arbeitsgruppe beschäftigt sich unter anderem mit der Herstellung von Wolframoxid-Filmen und Nanostäbchen in der Aerosol-unterstützten Dampfabsecheidung.^[99,100] In dieser Arbeit soll ihr Ansatz, die Wolframnitrido-Verbindung **45** über einen Austausch der Alkoxidliganden gegen die Amidoliganden mit Hilfe des oxophilen $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ darzu-

stellen, auf die Herstellung von **43** übertragen werden. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur ersten in dieser Arbeit beschriebenen Route, welches zu 60% an Ausbeute des Produktes **43** führt.



Schema 27. Adaption der Synthesestrategie von SCHROCK und MCELWEE-WHITE zur Herstellung des Tris(dimethylamido)wolfram-Benzylidinkomplexes (**43**).

Für beide Reaktionswege wurden ^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen aufgenommen. Im ^1H -NMR sind die charakteristischen Signale der Phenylgruppe zwischen 6.92 und 7.36 ppm zu sehen. Bei 3.38 ppm lässt sich das Signal für die Methylgruppen der Amidogruppen ausmachen. Auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zeigen alle notwendigen Resonanzen, wobei die Methylgruppen bei 49.5 ppm als ein Singulett vorliegt und die Alkylidingruppe bei 276.1 ppm zu finden ist. Für eine röntgenographische Untersuchung wurde etwas Substanz in Pentan gelöst und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dies führt zu kleinen Einkristallen mit guter Qualität. Abbildung 4 zeigt ein ORTEP-Diagramm von **43**. Auch die Kristallisation aus DCM liefert kleine Einkristalle, die röntgenographisch analysiert wurden.

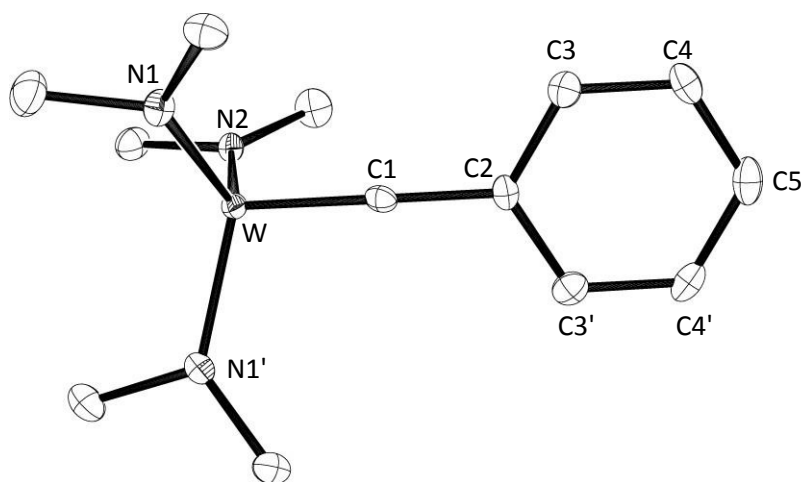
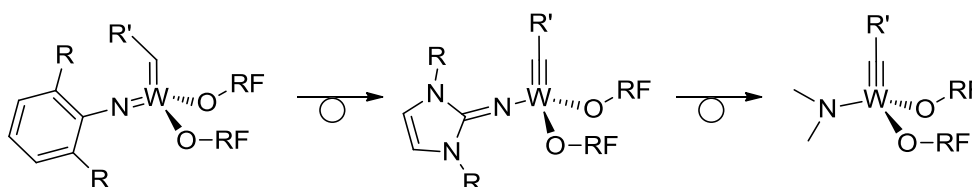


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **43** (*Pnma*). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von zwei voneinander unabhängigen Molekülen (*Pnma*): W-C1 1.715(8), W-N1' 1.951(5), W-N1 1.951(5), W-N2 1.943(6), C1-C2 1.476(10), C2-C1-W 179.5(6), C1-W-N2 102.1(3), C1-W-N1' 103.25(18), N2-W-N1' 115.00(15), C1-W-N1 103.25(18), N2-W-N1 115.00(15), N1'-W-N1 115.6(3). (*Pbca*): W-C1 1.757(3), W-N1 1.948(3), W-N2 1.947(3), W-N3 1.957(3), C1-C2 1.456(4), C2-C1-W 174.8(2), C1-W-N1 104.03(12), C1-W-N2 101.51(12), N3-W-N2 115.40(11), C1-W-N1 104.03(12), N3-W-N1 114.46(11), N2-W-N1 115.32(10).

Der Komplex kristallisiert in Pentan in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (oder *Pbca*) aus. Die kurze W-C1 Bindungslänge von 1.715(8) Å (W-C1 1.757(3) Å) und der Bindungswinkel von C2-C1-W mit 179.5(6)° (C2-C1-W 174.8(2)°) identifiziert eine Dreifachbindung und somit die Alkylidingruppe. Alle W-N Bindungsabstände sind nahezu gleich und liegen zwischen 1.943(6) Å und 1.951(5) Å (1.947(3) Å und 1.957(3) Å). Sie sind damit den Bindungslängen von Amidowolfram-Nitridokomplexen^[99,101] mit 1.934(4) bis 1.972(3) Å oder dem Komplex **13**^[100] mit durchschnittlich 1.968(5) Å ähnlich. Auch die Bindungswinkel von C1-W-N1 und C1-W-N2 mit 102.1(3)° und 103.25(18)° (C1-W-N1 104.03(12)° und C1-W-N2 101.51(12)°) liegen nah beieinander und bilden mit den N-W-N Winkel von 115.0(15)° und 115.6(3)° (N3-W-N1 114.46(11)°, N3-W-N2 115.40(11)° und N2-W-N1 115.32(10)°) die Basis einer trigonalen Pyramide, wobei die Alkylidingruppe in der apikalen Position ist.

2.2.1. Darstellung der disubstituierten Tri-, Hexa- und Nonafluoro-*tert*-butoxywolfram-Benzylidinkomplexe

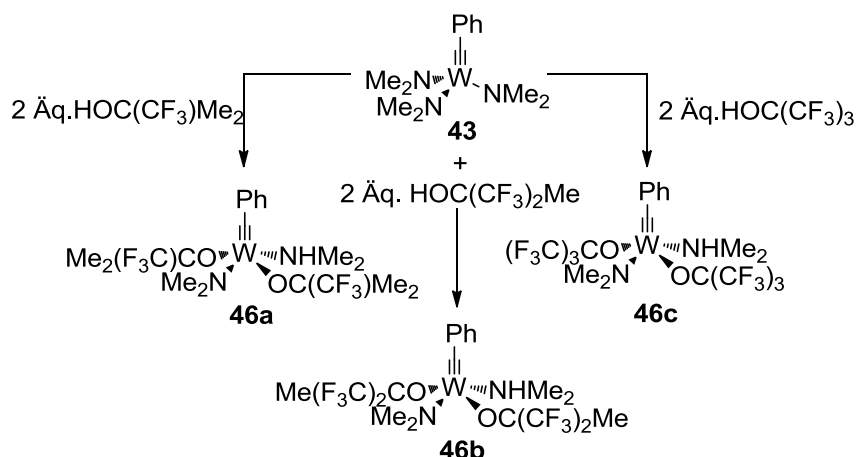
Die erfolgreichen Arbeiten im Bereich der Alkinmetathese im Arbeitskreis von TAMM basierte auf der Adaption der Elektron „push-pull“-Systeme nach dem Vorbild der sehr reaktiven Alkyliden-Verbindungen nach SCHROCK.^[53] Komplexe mit dieser Variation an elektronschiebenden und elektronziehenden Liganden liefern bereits bei RT sehr aktive Katalysatoren für die interne Alkinmetathese.^[53–61] Nach diesem Ansatz aus dem Arbeitskreis sollte die Zugabe von 2 Äq. der unterschiedlich fluorierten Alkohole zu der Verbindung **43** zu sehr reaktiven Katalysatoren führen. Der Amidoligand wirkt dabei elektronschiebend und die fluorierten Liganden elektronenziehend (siehe Schema 28).



Schema 28. Adaption der Designstrategie für die Entwicklung neuartiger Alkinmetathesekatalysatoren von TAMM.

Der Blick in die Literatur zeigt, dass nur das Hexafluoro-*tert*-butoxid als elektronenziehender Ligand für das Design von „push-pull“-basierten Wolframalkylidinen verwendet wurde. Hingegen finden sich keine Beispiele für den Trifluoro- und den Nonafluoroliganden des Wolframs- oder Molybdänalkylidins.

Aus diesem Grund soll ausgehend von **43** eine Serie an drei Komplexen unter der Verwendung von drei unterschiedlich fluorierten *tert*-Butanolen hergestellt werden (siehe Schema 29). Diese liefern wichtige Informationen über den Einfluss der Fluorierungsgrade in der Darstellung und Katalyse der jeweiligen Wolfram-Benzylidinkomplexe.



Schema 29. Synthese der fluorierten „push-pull“-Komplexe durch die Alkoholyse von **43**.

Die Darstellung der in Schema 29 abgebildeten Komplexe lässt sich durch die stark verdünnte Zugabe der fluorierten Alkohole in eine Lösung von **43** in Pentan oder Toluol erzielen. Die Reaktionszeit beträgt 3 h bei RT. Nachdem Entfernen des Lösungsmittels unter Ölpumpenvakuum können die Komplexe **46b** und **46c** beide jeweils direkt als hellbrauner Feststoff zu 94% isoliert werden. Hingegen muss **46a** in etwas Et₂O aufgenommen und bei -35 °C kristallisiert werden. Die dabei entstandenen gelben Nadeln werden zu 81% isoliert.

Die ¹H-NMR-Messungen der Komplexe **46a** und **46b** (siehe Abbildung 5) wurden in C₆D₆ aufgenommen, wobei zwecks der Löslichkeit für **46c** C₇D₈ gewählt wurde. Alle drei Komplexe weisen im ¹H-NMR neben den charakteristischen Signalen im aromatischen Bereich für die Benzylidingruppe zwei Singulets für den Amidoliganden auf. Die Protonen der einen Methylgruppe sind ins Hochfeld verschoben bei 2.75, 2.97 und 3.10 ppm zu sehen, wobei die anderen Methylprotonen bei 3.99, 4.15 und 4.39 ppm für die Komplexe **46a**, **46b** und **46c** zu erkennen sind. Auch das koordinierte Amin weist eine gehinderte Rotation um die Wolfram-Stickstoff-Bindungsachse auf. Dies wird aus dem breiten bzw. den beiden Singulets für die Methylprotonen des Amins ersichtlich. Diese befinden sich als breites Signal bei 2.19 ppm für **46a** und als jeweils zwei Singulets bei 2.25 und 2.28 ppm für **46b** sowie 2.31 und 2.33 ppm für **46c**. Das zu dem Amin gehörige Proton überlappt im Falle von **46a** mit den Signalen der Methylprotonen des Amins bei 2.19 ppm. Für **46b** hingegen findet für das Proton eine Tieffeldverschiebung zu 2.58 ppm statt, wohingegen das Proton von **46c** weiter bei 2.79 ppm liegt. Die Methylgruppen des fluorierten Liganden von **46a** sind auf

Grund der Diastereotopie als zwei Singulett bei 1.26 und 1.54 ppm zu sehen. Hin- gegen lässt sich für den Komplex **46b** ein Multiplett bei 1.57 bis 1.60 ppm erkennen.

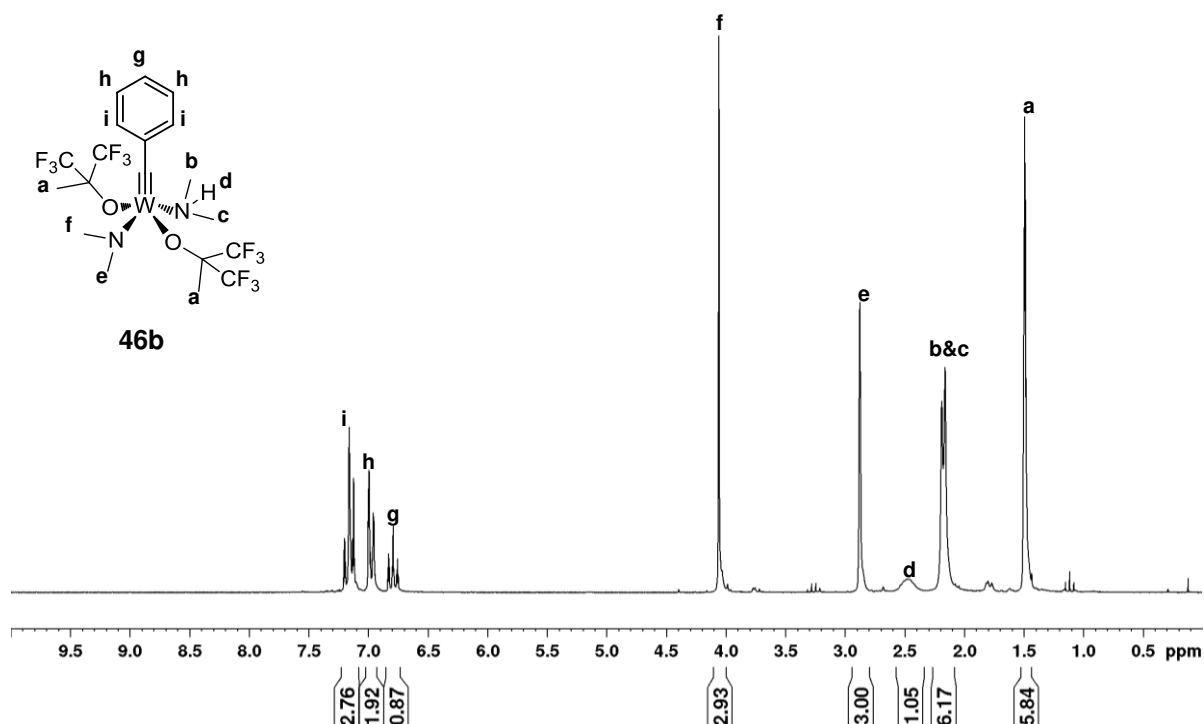


Abbildung 5. ^1H -NMR Aufspaltungsmuster am Beispiel von **46b**, aufgenommen in C_6D_6 .

Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Herstellung liefern die jeweiligen ^{19}F -NMR-Spektren. Im Falle für **46a** und **46c** sind jeweils nur ein Singulett bei -82.30 bzw. -73.30 ppm zu sehen. Im Falle von **46b** führt die C_s Symmetrie und die Diastereotopie des Komplexes zu einer Aufspaltung beider CF_3 Gruppen. Zu sehen sind zwei Quartetts bei -78.55 und -77.54 ppm mit einer $^4J_{\text{FF}}$ Kopplungskonstante von 9.8 Hz (siehe Abbildung 6).

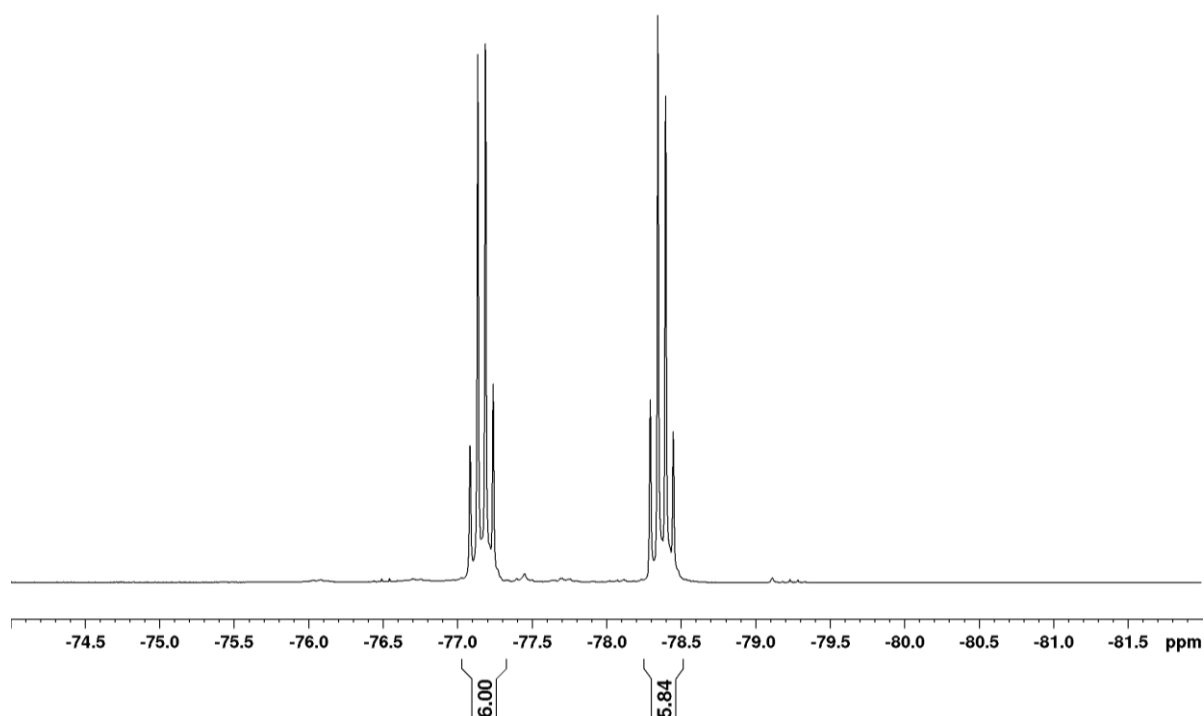


Abbildung 6. ^{19}F -NMR-Aufspaltungsmuster am Beispiel von **46b**, aufgenommen in C_6D_6 .

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist für die Komplexe **46a**, **46b** (siehe Abbildung 7) und **46c** eine ansteigende Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffes der $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindung bei 271.1, 273.1 und 279.0 ppm auf. Aufgrund der blockierten Rotation um die W-N-Bindung des Amidoliganden sind die Resonanzen der Methylgruppen der drei Komplexe bei 43.4 und 59.4 ppm für **46a**, 41.7 und 59.1 ppm für **46b** sowie 41.7 und 59.6 ppm für **46c** zu finden. Die Methylgruppen des Amins sind als breites Signal bei 40.0 ppm für **46a**, 39.6 ppm für **46b** und 40.0 ppm für den Komplex **46c** zu erkennen. Für die fluorierten Liganden finden sich die dazugehörigen Kohlenstoffsignale für **46a** bei 25.6 und 25.9 ppm entsprechend der Methylgruppen und bei 79.3 ppm als Quartett für den quartären Kohlenstoff mit einer Kopplungskonstanten $^2J_{\text{CF}}$ von 27.6 Hz. Die CF_3 -Gruppen weisen zwei breite Resonanzen im Tieffeld bei 28.0 und 29.9 ppm auf. Für den Komplex **46b** lässt sich ein Signal für die Methylgruppe des fluorierten Liganden bei 19.9 ppm ausmachen, wohingegen das quartäre Kohlenstoffatom als Multiplett bei 81.2 ppm beobachtet werden kann. Weiter im Tieffeld lassen sich zwei breite Signale für die entsprechenden CF_3 -Gruppen bei 122.3 und 123.1 ppm erkennen. Für **46c** lassen sich nur zwei Resonanzen bei 120.0 und 123.9 ppm für die Kohlenstoffatome der CF_3 -Gruppen ausmachen.

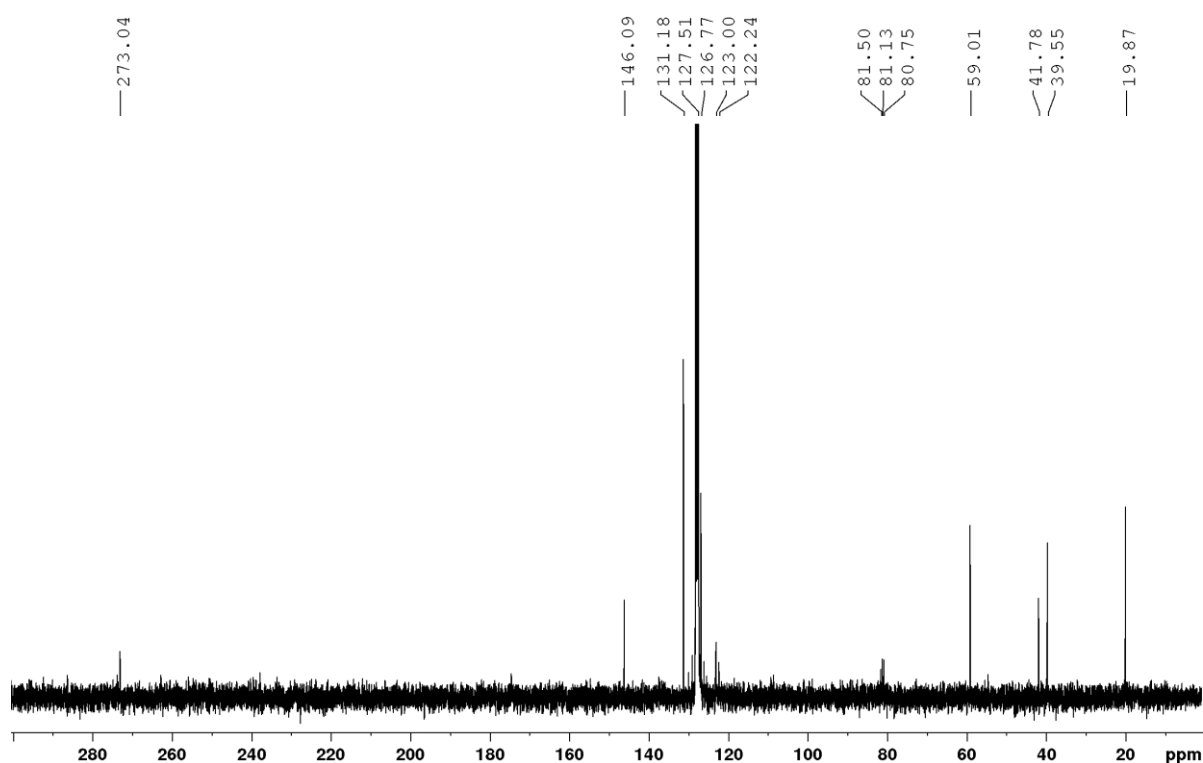


Abbildung 7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufspaltungsmuster am Beispiel von **46b**, aufgenommen in C_6D_6 .

Eine Kristallstruktur konnte von Komplex **46b** röntgenographisch bestimmt werden (siehe Abbildung 8). Die Struktur bestätigt die Vermutung der *trans*-Konfiguration der fluorierten Liganden sowie des Amins und des Amidoliganden zueinander. Allerdings kann Aufgrund des fehlenden Q-Peaks das Proton des Amins nicht eines der beiden Stickstoffe zugewiesen werden. Dadurch lassen sich das Amin und der Amidoligand nicht eindeutig unterscheiden und der Datensatz wird indiskutabel. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, wäre die Substitution des koordinierenden Amins gegen einen anderen neutralen Donor. Dies könnte zu verlässlichen Daten aus der resultierenden Kristallstruktur führen.

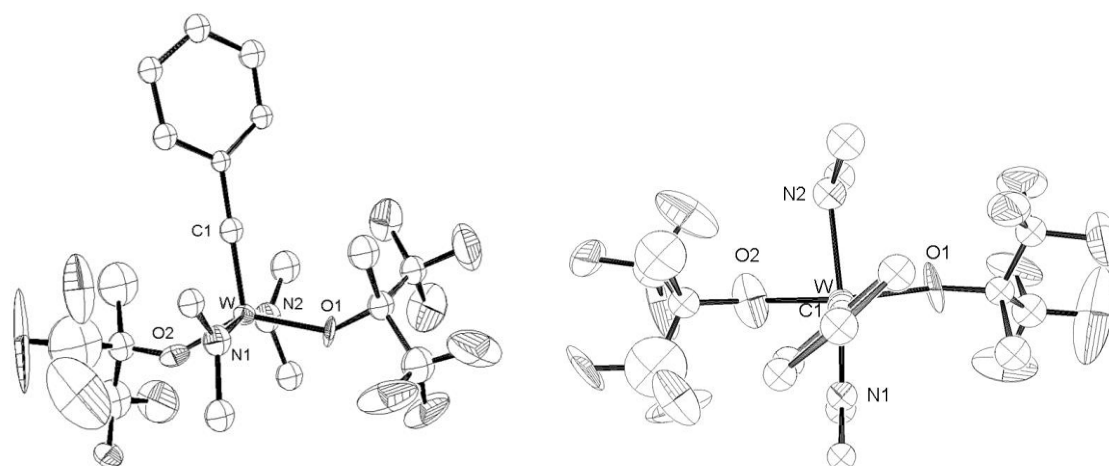
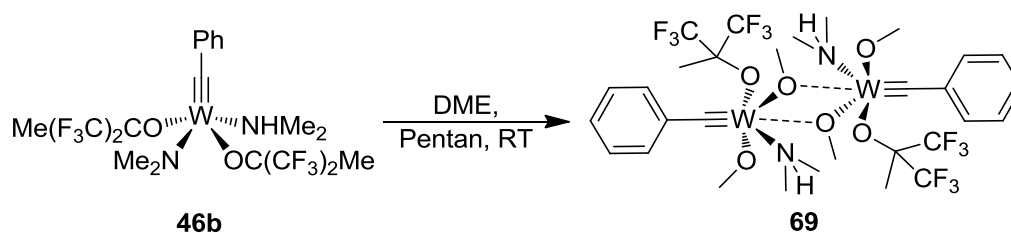


Abbildung 8. ORTEP-Darstellung von **46b**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Exakte geometrische Daten können Aufgrund des fehlenden Q-Peaks für das Wasserstoffatom des Aminliganden nicht angegeben werden.

Diverse Kristallisationsversuche aus Hexan, Toluol, DCM oder Et₂O führten allerdings nicht zu einer Verdrängung desamins, weshalb DME als chelatisierender Donorligand zum Einsatz kam. Zwar konnten dadurch Kleinstmengen an Kristallen aus Toluol gewonnen werden, jedoch zeigt eine röntgenographische Analyse die Aktivierung des DME Moleküls zu Methoxidligenanden (siehe Schema 30). Das ORTEP-Diagramm zeigt das entstandene Molekül **69** (siehe Abbildung 9).



Schema 30. Aktivierung von DME führt zu Bildung der verbrückten bimetallichen Verbindung **69**.

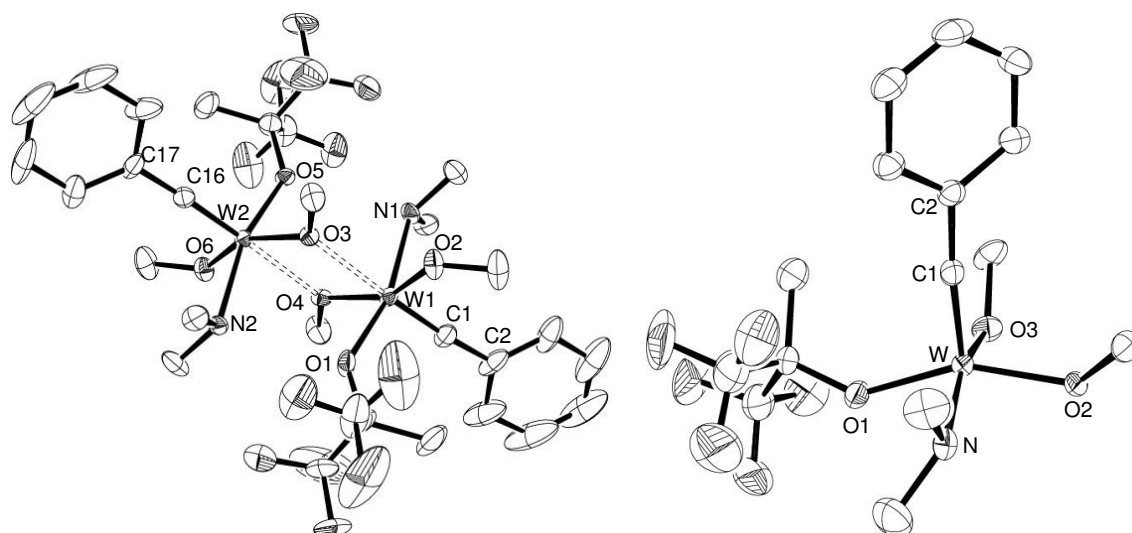


Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **69** in der Raumgruppe *Aba2* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und in der Raumgruppe *P2₁/c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von zwei voneinander unabhängigen Molekülen (*Aba2*): W1-C1 1.776(6), W1-O2 1.892(4), W1-O1 1.996(3), W1-O4 2.019(4), W1-N1 2.255(4), W1-O3 2.309(4), W2-C16 1.756(6), W2-O6 1.894(4), W2-O5 2.004(4), W2-O3 2.023(4), W2-N2 2.251(5), W2-O4 2.303(4), C1-W1-O3 168.99(19), O6-W2-O3 154.12(16), O5-W2-N2 164.58(16), C16-W2-O4 170.4(2), C17-C16-W2 175.2(5), C2-C1-W1 174.9(4). (*P2₁/c*): W-C1 1.776(4), W-O1 1.960(3), W-O2 1.996(3), W-O3 1.978(3), W-N 2.211(4), W-O2' 2.296(3), W'-O2 2.296(3), C2-C1-W 174.3(3), O2-W-O1 155.36(11), C1-W-O2' 169.43(14), N-W-O3 162.12(13), W'-O2-W 108.67(11).

Der Komplex kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Aba2* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus (Für die Raumgruppe *P2₁/c* ist nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit). Im Vergleich zu Komplex **43** ist der Winkel der Alkylidineinheit C2-C1-W1 mit 174.9(4)° (C2-C1-W 174.3(3)°) bzw. für C17-C16-W2 mit 175.2(5)° kleiner und der C1-W1 Bindungsabstand mit 1.776(6) Å (W-C1 1.776(4) Å) bzw. C16-W2 mit 1.756(6) Å minimal größer. Die beiden Methoxidliganden stehen *trans* zueinander, wobei sie einen O2-W1-O4 Bindungswinkel von 155.66(15)° (O2-W-O1 155.36(11)°) bzw. O3-W-O6 Bindungswinkel von 154.12(16)° aufweisen. Beide unverbrückenden Methoxidliganden W1-O2 und W2-O6 sind mit einer Bindungslänge von 1.892(4) Å (W-O3 1.978(3) Å) bzw. 1.891(4) Å kleiner als die verbrückten W1-O4 und W2-O3 mit 2.019(4) Å (W-O2 1.996(3) Å) bzw. 2.023(4) Å. Die beiden axial koordinierenden Sauerstoffe der verbrückten Methoxidliganden W1-O3 und W2-

O4 weisen einen Bindungsabstand von 2.309(4) Å (W-O2' 2.296(3) Å) bzw. 2.303(4) Å auf. Zusammen mit der Alkylidengruppe bilden sie die Spitzen eines Oktaeders bei einem Winkel von 168.99(19)° für die C1-W1-O3 Bindungen (C1-W-O2' 169.43(14)°) bzw. 170.4(2)° für die C16-W2-O4 Bindungen.

Auch wenn sich die Verbindungen **46a-c** bislang nicht eindeutig über eine röntgenographische Analyse bestätigen lassen, kann von einer erfolgreichen Synthese aller drei Verbindungen ausgegangen werden. Die NMR-Daten sowie die Elementaranalysen belegen die Verbindungen und die Kristallstruktur von **46b** liefert einen zusätzlichen Beweis.

2.2.2. Darstellung der disubstituierten Siloxywolfram-Benzylidinkomplexe

Da der Zugang zu den fluorierten „push-pull“-Systemen in dieser Arbeit durch eine einfache Alkoholyse erfolgt ist, ist die Verwendung nicht fluorierter, elektronenziehender Liganden ebenfalls von Interesse. Die Wahl des Ligandentypus fällt dabei auf die Silanolate, da diese in der aktuellen Literatur stark erforscht werden und zudem zu hochaktiven und selektiven Katalysatoren führen (siehe Abbildung 10). Die beiden wichtigen Vertreter der Silanolate sind dabei das $[\text{OSiPh}_3]$ ^[67,68,82] und das $[\text{OSi}(\text{O}t\text{-Bu})_3]$ ^[69–71].

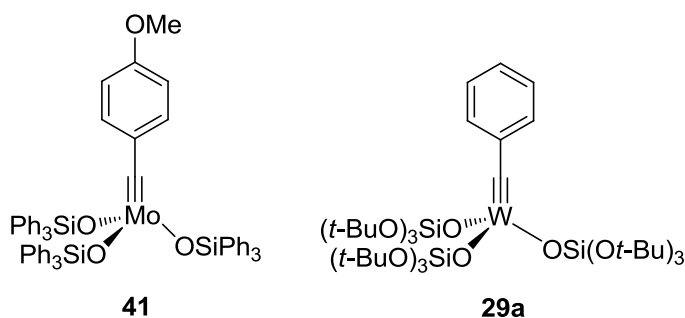
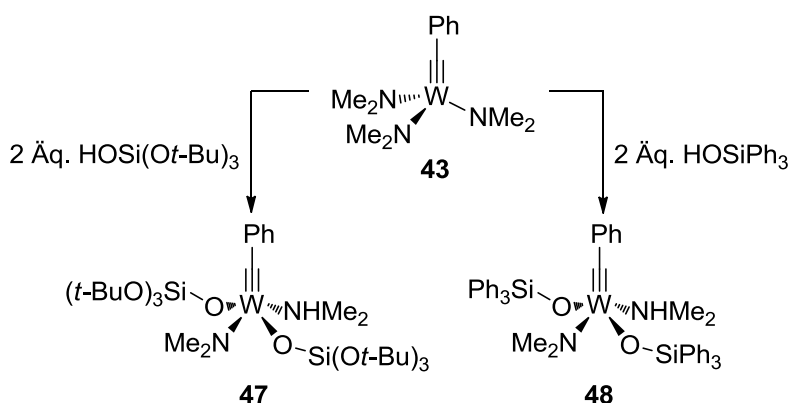


Abbildung 10. Vorbild für die Wahl der Silanolate sind die Verbindungen **41** von FÜRSTNER und **29a** von TAMM.

Der Nutzen dieser Liganden zeigt sich im Falle von **41** in der hohen funktionellen Gruppentoleranz und der Tatsache, dass dieser Komplex nicht nur interne, sondern auch terminale Alkine umsetzt.^[83–85] Im Falle von **29a** zeigte sich, dass konjugierte 1,3-Diine selektiv in der Metathese umgesetzt werden (siehe Schema 14). Zwar ist auch der Molybdänkomplex **41** in der Lage Diine katalytisch umzusetzen, jedoch nur unter der Verwendung hoher Katalysatorbeladungen von bis zu 20 mol%.^[86]

Die Silanole sind geeignete Ausgangsverbindungen für die Alkoholyse der Amidoliganden von Komplex **43**. Zum einen sind sie kommerziell in großem und günstigem Maß erhältlich und zum anderen bedürfen die Reagenzien keiner weiteren Aufreinigung. Die Darstellung beider disubstituierter Komplexe lässt sich durch das Zutropfen einer verdünnten Lösung des jeweiligen Silanols zu einer Lösung von **43** im Verhältnis von 2 zu 1 bewerkstelligen (siehe Schema 31).



Schema 31. Synthese der siloxy-basierten „push-pull“-Komplexe durch die Alkoholyse von **43**.

Dabei lässt sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Ölpumpenvakuum der Komplex **48** als ein oliver Feststoff zu 91% isolieren und bedarf keiner weiteren Aufreinigung. Die Reaktionslösung von Komplex **47** wird hingegen unter vermindertem Druck stark eingeeengt und bei -35 °C gelagert. Die resultierenden orangenen Kristalle können in einer Ausbeute von 74% isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum beider Komplexe zeigt eine Rotationshinderung des Amidoliganden um die W-N-Bindung (siehe Abbildung 11).

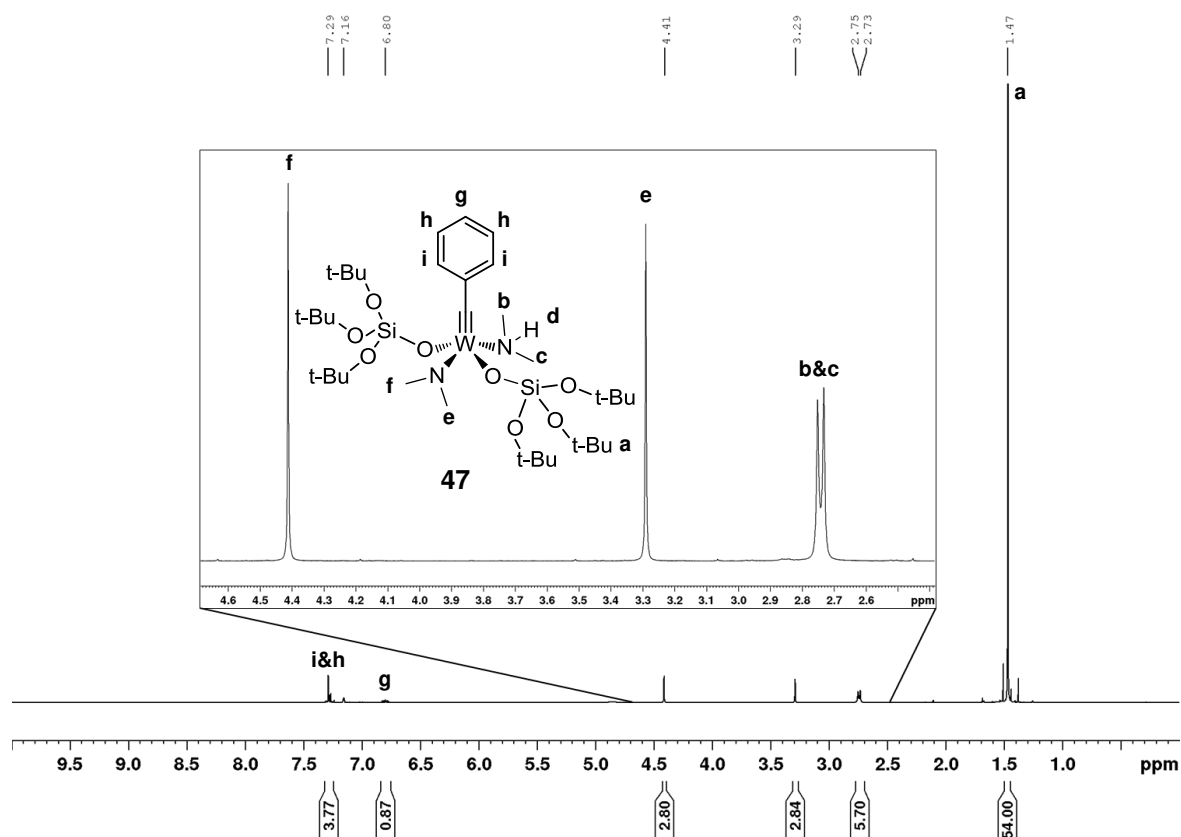


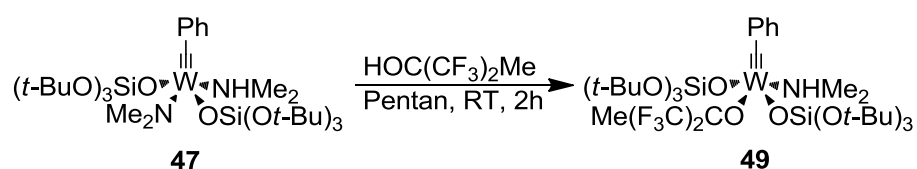
Abbildung 11. ^1H -NMR-Aufspaltungsmuster am Beispiel von **47**, aufgenommen in C_6D_6 .

Beide Methylgruppen des Amidoliganden von **47** sind bei 3.29 und 4.41 ppm zu sehen, wohingegen die Signale für Komplex **48** weiter hochfeldverschoben bei 2.75 und 3.90 ppm erscheinen. Auch die beiden Methylgruppen des Amins sind als jeweils zwei Singuletts für **47** bei 2.73 und 2.75 ppm sowie 2.13 und 2.15 ppm für das **48** zu sehen. Im Vergleich zu den disubstituierten, fluorierten Komplexen **46a-c** ist deutlich zu erkennen, dass die Methylgruppen des Amidoliganden und sogar des Amins von **47** stärker entschirmt sind. Dies ist auf die starke elektronenziehende Wirkung des $[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3]$ Liganden und somit auch einen stärkeren „push-pull“-Effekt in Kombination mit dem Amidoliganden zurückzuführen. Die Elektronensituation in Komplex **48** lässt sich bezogen auf das ^1H -NMR-Spektrum mit dem Komplex **46a** vergleichen, da die Methylgruppen der Amidoliganden (**46a**, 2.75 und 3.99 ppm) und der Amine (**46a**, 2.25 und 2.28 ppm) eine ähnliche Verschiebung aufweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Methylgruppen für den Siloxidliganden von **47** bei 1.48 ppm zu erkennen, wohingegen die Benzylidengruppe im aromatischen Bereich zwischen 6.80 und 7.30 ppm zu finden ist. Die Zuweisung der Phenylgruppen fällt für den Komplex **48** schwieriger aus. Zum einen spalten die aromatischen Reste des Siloxidliganden sehr komplex auf und zum anderen überlagern sich viele Signale. Zudem

stimmt das Verhältnis der Integrale nicht vollkommen überein, da sich restliches Toluol aus der Reaktionslösung im Feststoff, der sich selbst nach 24 Stunden unter Ölpumpenvakuum nicht vollständig entfernen lässt, befindet. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass sich geringe Mengen Silylether gebildet haben. Die Elementaranalyse zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung zu der Summenformel von Komplex **48**.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen beider Komplexe weisen die Methylgruppen des Amins bei 40.4 ppm für **47** und 40.7 ppm für **48** auf. Auch die Amidogruppen sind als jeweils zwei Singulets bei 43.3 und 60.2 ppm für **47** und bei 42.8 und 59.8 ppm für **48** zu erkennen. Das Kohlenstoff der $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindung ist für **47** bei 277.8 ppm und für **48** bei 275.9 ppm jeweils im Tieffeld zu finden und kann mit den Komplexen **46a-c** verglichen werden (**46a**, 271.1 ppm; **46b**, 273.1 ppm; **46c**, 279.0 ppm). Des Weiteren lassen sich neben den vier charakteristischen Signalen für die Benzylidingruppe von **47** besonders die Methylgruppen des Siloxidliganden bei 31.5 ppm erkennen. Hingegen sind bei Komplex **48** mehrere Signale zwischen 127.4 und 147.9 ppm sichtbar, die sich zum Teil überlagern und dadurch keine eindeutige Aussage über die Struktur des Komplexes zulassen. Wegen der Vielzahl an Signalen kann jedoch vermutet werden, dass die beiden Siloxidliganden *trans* zueinander stehen und durch die C_s Symmetrie diastereotop sind.

Da auch für diese beiden Komplexe in der röntgenographischen Analyse der Q-Peak des Aminprotons fehlt, kann das Amin und der Amidoligand nicht klar zugewiesen werden. Deswegen wurde versucht, den Komplex **47** indirekt durch Substitution des verbleibenden Amidoliganden kristallographisch nachzuweisen. Für diesen Schritt wird ein Äquivalent des $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ bei RT dem in Pentan gelösten Komplex **47** hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2 h gerührt (siehe Schema 32).



Schema 32. Substitution des Amidoliganden von **47** mit $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ zum indirekten Nachweis der Komplexstruktur von **47** mit Hilfe von **49**.

Dann wird das Lösungsmittel stark eingeeengt und die konzentrierte Pentanlösung bei -35 °C gelagert. Die orangenen Kristalle werden isoliert und analysiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt mit einer breiten Resonanz bei 2.02 ppm und dem Verschwinden der Signale für das Amid die Substitution durch den fluorierten Ligan- den. Zudem legt sowohl die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Resonanz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das mit 281.0 ppm weiter Tieffeldverschoben ist, als auch das Singulett im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -76.2 ppm die erfolgreiche Substitution nahe. Da Kristalle von guter Qualität erhalten werden konnten, war eine kristallographische Analyse der Struktur des Komplexes möglich. Die folgende Abbildung 12 zeigt ein ORTEP-Diagramm des Komplexes **49**.

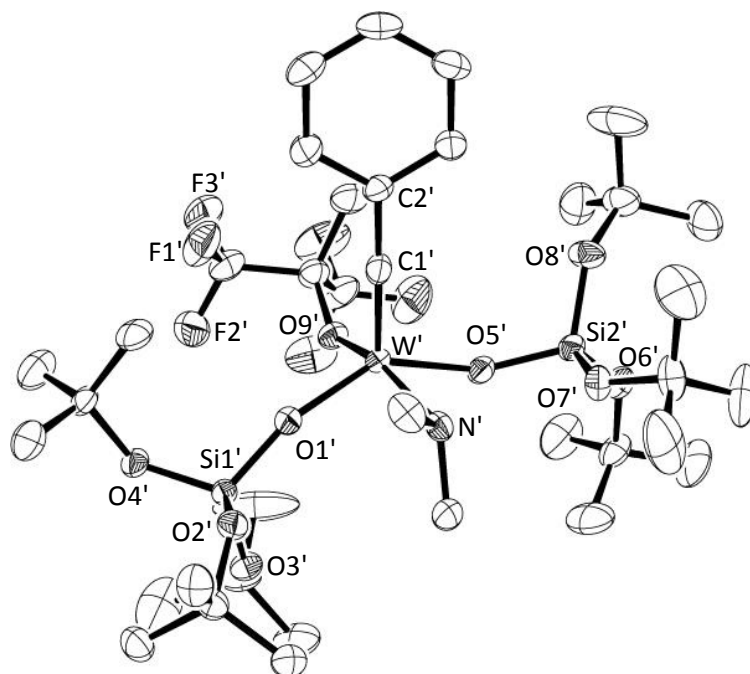
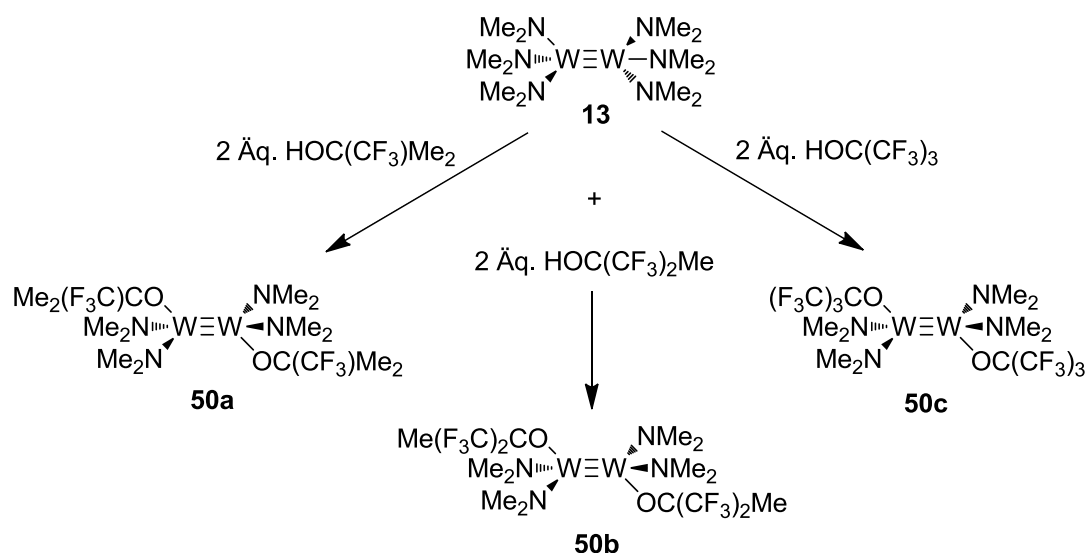


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **49**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.763(5), W-O5 1.919(3), W-O1 1.939(3), W-O9 1.940(3), W-N 2.232(4), W'-C1' 1.756(4), W'-O1' 1.917(3), W'-O9' 1.934(3), W'-O5' 1.943(3), W'-N' 2.231(4), C1-W-O5 106.64(16), C1-W-O1 106.61(17), O5-W-O1 142.97(13), C1-W-O9 104.28(16), O5-W-O9 94.93(12), O1-W-O9 92.29(12), C1-W-N 92.64(18), O5-W-N 81.81(13), O1-W-N 80.84(13), O9-W-N 162.97(15), C2-C1-W 177.6(3), C1'-W'-O1' 107.64(16), C1'-W'-O9' 104.26(16), O1'-W'-O9' 94.88(12), C1'-W'-O5' 105.14(16), O1'-W'-O5' 143.36(11), O9'-W'-O5' 92.51(12), C1'-W'-N' 92.78(17), O1'-W'-N' 81.80(12), O9'-W'-N' 162.81(12), O5'-W'-N' 80.71(13), C2'-C1'-W' 175.7(4).

Der Komplex **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei ein Molekül Fehlordnung am [O-Si(O*t*-Bu)₃] Liganden zeigt. Beide Siloxidliganden binden mit einem O1'-W'-O5'/O1-W-O5 Bindungswinkel von 143.36(11)°/142.97(13)° *trans* zueinander. Beide Sauerstoffe der Siloxidgruppe C1'-W'-O1'/C1-W-O1 und C1'-W'-O5'/C1-W-O5, mit den Winkel von 107.64(16)°/106.61(17)° bzw. 105.14(16)°/106.64(16)° weisen einen größeren Winkel zu der Alkyldingruppe auf als das Amin C1'-W'-N'/C1-W-N mit 92.78(17)°/92.64(18)° oder das fluoriierte Alkoxid C1'-W'-O9'/C1-W-O9 mit 104.26(16)°/104.28(16)°. Die Bindungsabstände beider Siloxidliganden sind mit einem Betrag von 1.917(3)/1.919(3) und 1.943(3)/1.939(3) Å deutlich größer als in dem Komplex **29a** mit 1.888(14) Å. Der Bindungsabstand von W'-C1'/W-C1 ist mit 1.756(4)/1.763(5) Å im Vergleich zu **43** mit 1.715(8) Å etwas länger aber zu **29a** mit 1.745(2) Å nahezu gleich lang. Dies bestätigt zusammen mit dem Bindungswinkel C2'-C1'-W'/C2-C1-W von 175.7(4)°/177.6(3)° die Dreifachbindung der W-C-Bindung. Die Geometrie lässt sich am besten als verzerrt quadratisch pyramidal beschreiben, wobei die Alkyldingruppe in der apikalen Position steht.

2.3. Darstellung der disubstituierten Tri-, Hexa- und (Nonafluoro-*tert*-butoxy)diwolfram-Komplexe

Die bereits dargestellten Komplexe **46-48** weisen alle zwei elektronenziehenden Liganden und einen elektronenschiebenden Liganden auf, die in dieser Arbeit als „push-pull“-Systeme beschrieben werden. Dabei stellt sich die Frage, ob auch Komplexe mit einem elektronenziehenden und zwei elektronenschiebenden Liganden zu Komplexen führen, die in der Alkinmetathese aktiv sind. Aus diesen Gründen wurde zunächst versucht, **43** mit einem Äquivalent der entsprechenden Alkohole zu versetzen. Jedoch zeigt sich, dass statt einer Monosubstitution stets eine Disubstitution mit einer Ausbeute von 50% stattfindet. Vermutlich ist die elektronische „push-pull“-Situation am Wolframatom in Verbindung mit zwei elektronenziehenden und einem elektronenschiebenden Liganden stark begünstigt. Deswegen soll ausgehend von der Diwolframverbindung **13** eine Monosubstitution des Amidoliganden pro Wolframatom durchgeführt werden (siehe Schema 33).



Schema 33. Synthese der „push-pull“-Verbindungen mit einem elektronenziehenden Liganden durch die Alkoholyse von **13**.

Der große Vorteil dieser Verbindungen wäre die Abwesenheit einer Alkyldingruppe. Diese würde während der Katalyse und die Reaktionsmischung nicht mit dem Rest der Alkyldineinheit „verunreinigen“. Zudem lässt sich **13** über zwei Stufen einfach herstellen und somit die Folgereaktionen zu den „push-pull“-Systemen kostengünstig bewerkstelligen.

Alle drei Komplexe lassen sich aus **13** in Lösung durch das Zutropfen von zwei Äquivalenten der entsprechend verdünnten Alkohole herstellen. Dazu werden die Reaktionslösungen jeweils 8 Stunden bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt wird. Anschließend werden die Feststoffe in eine Sublimationsapparatur überführt und bei 120 °C sublimiert. In allen drei Fällen scheidet sich ein gelber, kristalliner Feststoff am Sublimationsfinger ab, der isoliert zu den Ausbeuten von 68%, 60% und 70% für die Komplexe **50a**, **50b** und **50c** führt. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen offenbaren die Existenz von Konformeren, deren Anzahl sich besonders für die Komplexe **50a** und **50c** nicht exakt zuweisen lassen. Für den Komplex **50b** hingegen sind zwei Signale für die Methylgruppen der fluorierten Liganden bei 1.75 und 1.78 ppm zu sehen, die in einem Verhältnis von 4:2 stehen und somit die Gegenwart von mindestens zwei Hauptkonformeren vermuten lassen (siehe Abbildung 13).

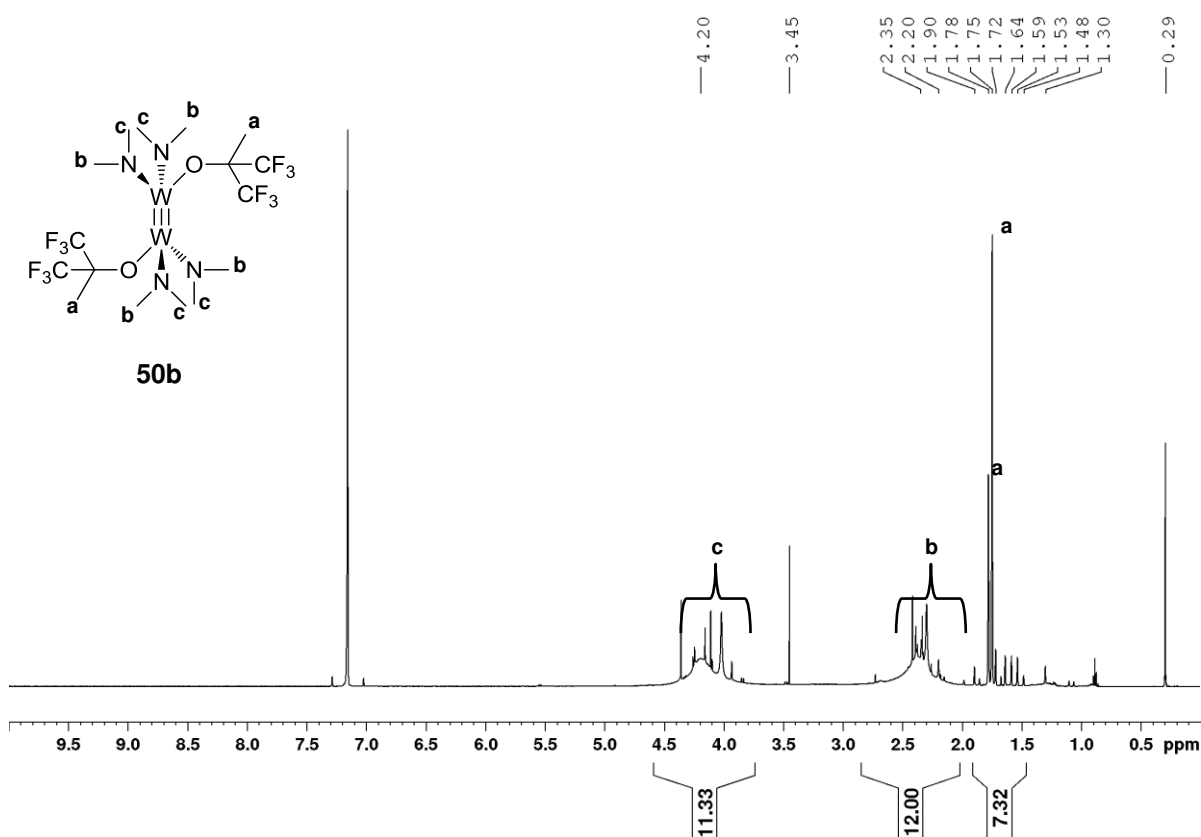


Abbildung 13. ^1H -NMR-Aufspaltungsmuster am Beispiel von **50b**, aufgenommen in C_6D_6 .

Die Amidoliganden sind ähnlich den disubstituierten Komplexen **46-48** in zwei Signale geteilt. Im Vergleich dazu sind jedoch die Resonanzen bei 2.11 - 2.63 ppm und 3.80 - 4.46 ppm sehr breit und weisen überlappend scharfe Signale auf. Die Integrale zeigen dennoch die richtige Anzahl an Protonen von 12 zu 12. Die beiden größten Methylgruppen-Resonanzen der fluorierten Liganden ergeben zusammen eine Anzahl von 6 Protonen. Auch das ^{19}F -NMR beweist mit einem Singulett bei -78.6 ppm und zwei Quartetts bei -78.2 und -78.9 ppm die Existenz zweier Konformere als Hauptprodukt (Abbildung 14).

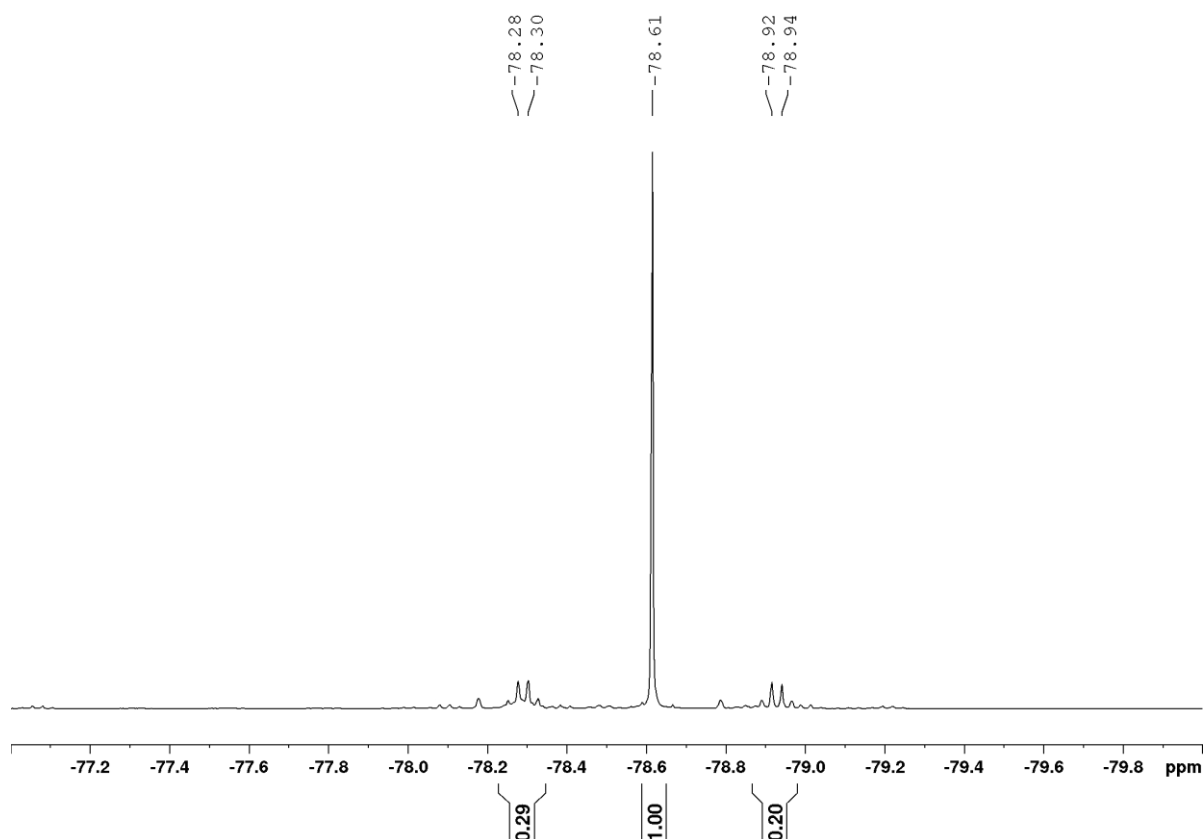
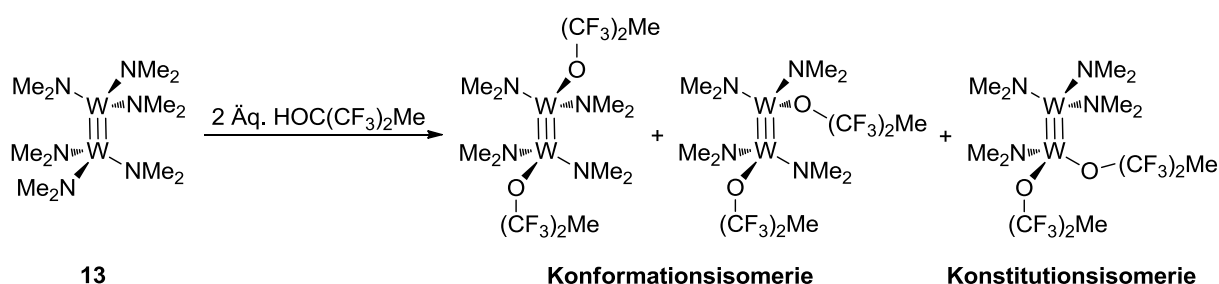


Abbildung 14. ^{19}F -NMR-Aufspaltungsmuster am Beispiel von **50b**, aufgenommen in C_6D_6 .

Im Falle der Komplexe **50a** und **50c** sind die Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR ähnlich, wobei jedoch viele Resonanzen für die Existenz mehrerer Konformere sprechen. Auch eine unsymmetrische Substitution am Diwolfram muss in Erwägung gezogen werden, denn obwohl die Elementaranalysen aller drei Verbindungen sehr gut zur vorgeschlagenen Summenformel passen, lassen sie keine Rückschlüsse zur Konstitutions- oder Stereoisomerie (siehe Schema 34) ziehen.



Schema 34. Mögliche Konformationen nach der Substitution von **13** mit 2 Äq. $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$.

Um die Komplexe röntgenographisch untersuchen zu können und damit Aussagen zur Struktur der Konformationsisomere zu treffen, wird eine Kristallisation aller drei

Komplexe aus Pentan bei -35 °C vorgenommen. Dieser Prozess begünstigt besonders die Kristallisation von Komplex **50b**. Das folgende ORTEP-Diagramm zeigt den Komplex **50b** in der gestaffelten Konformation an (siehe Abbildung 15).

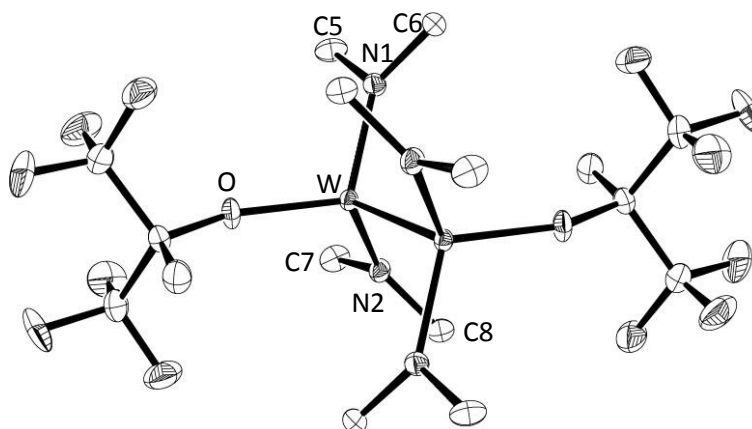


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **50b**. Die asymmetrische Zelle enthält ein halbes Molekül. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-W1 2.3144(3), W-N1 1.940(3), W-N2 1.932(3), W-O 1.936(2), N1-C5 1.457(4) N1-C6 1.470(4), N2-C7 1.466(4), N2-C8 1.472(4), N1-W-O 110.34(11), N2-W-O 111.27(11), N2-W-N1 115.51(12).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/n$ und besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte der Wolfram-Wolfram-Bindung. Mit einer Distanz von 1.936(2) Å liegt die W-O-Bindung zwischen den beiden W-O-Distanzen der Literaturbekannten Verbindung $[W_2(NMe_2)_2(OC(CF_3)_2Me)_4]$ (**51**) von 1.907(3) und 1.959(3) Å.^[38] Hingegen sind die beiden W-N1 und N2 Bindungslängen von 1.940(3) Å und 1.932(3) Å im Vergleich zu **51** mit 1.914(4) Å geringfügig länger. Die W-W-Bindung von 2.3144(3) Å liegt im Bereich der W-W-Dreifachbindung mit 2.311(6) Å von **51**.

Auch für die Verbindungen **50a** und **50c** konnten Molekülstrukturen aufgenommen werden, die jedoch auf Grund von strukturellen Fehlordnungen einzelner CF Einheiten keine verlässlichen Daten liefern. Sie werden in den nachfolgenden Abbildungen ergänzend dargestellt (siehe Abbildung 16 und 17).

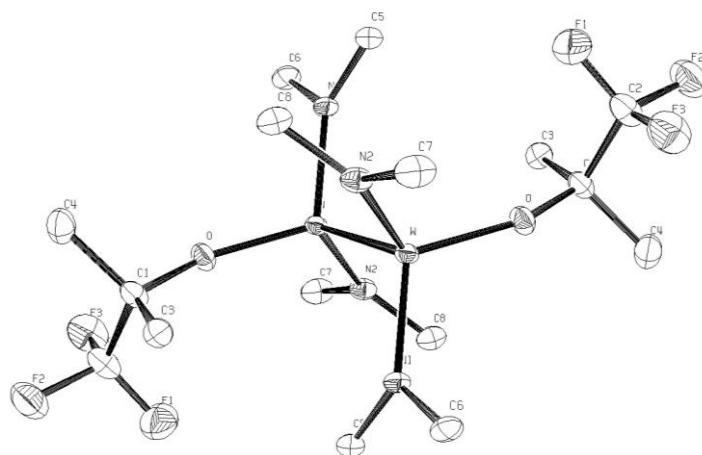


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung von **50a**. Die asymmetrische Zelle enthält ein halbes Molekül. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Zuverlässige Datensätze können aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht angegeben werden.

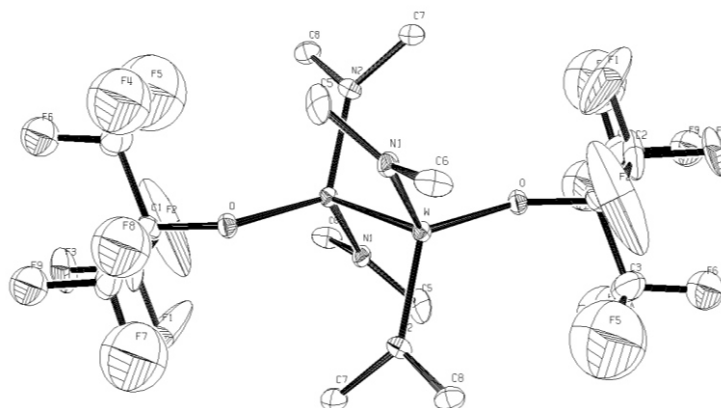


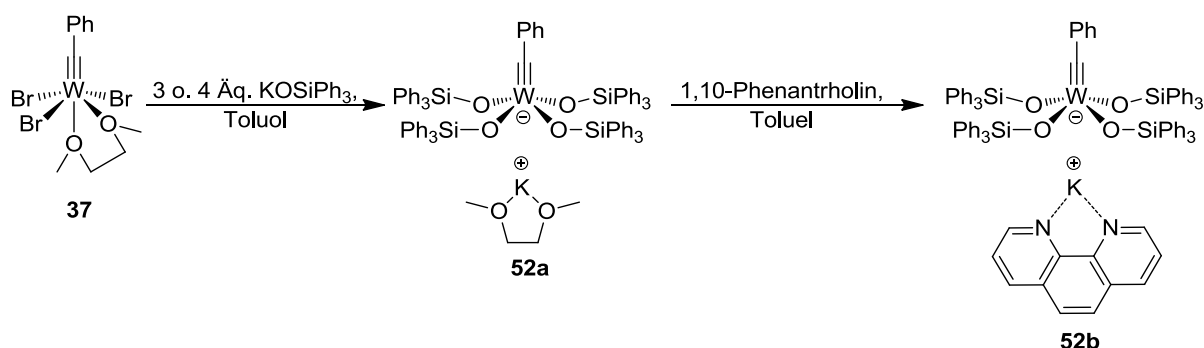
Abbildung 17. ORTEP-Darstellung von **50c**. Die asymmetrische Zelle enthält ein halbes Molekül. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Zuverlässige Datensätze können aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht angegeben werden.

Obwohl die Datensätze der Kristallstrukturen der Verbindungen **50a** und **50c** auf Grund der Unordnung der CF₃-Einheiten mangelhaft sind, fällt auf, dass die beiden Verbindungen jeweils in der gestaffelten Konformation auftreten und somit der Verbindung **50b** ähneln. Dies scheint zumindest im kristallinen Zustand die energetisch

günstige Form zu sein bzw. begünstigt die Kristallisation.

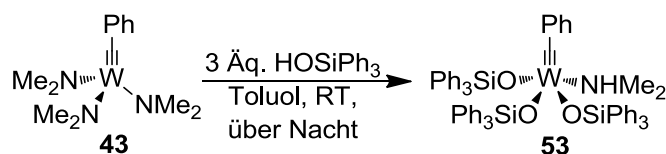
2.4. Darstellung des trisubstituierten Triphenylsiloxywolfram-Benzylidinkomplexes

Um die Vorteile der Triamid-Route gegenüber anderen etablierten Arbeiten herauszustellen, soll ein Beispiel aus der Literatur mit der Verwendung der Tribromid-Route des Wolframs als Vergleichsstudie dienen. Der Arbeitskreis von FÜRSTNER untersucht die Aktivität ihres Molybdän-Alkylidinkomplexes **41** anhand verschiedener Alkine. Bei ihrem Versuch ihr Komplexsystem auf das Wolfram zu übertragen, erzeugten sie allerdings einen Kalium-tetra(triphenylsiloxy)(benzylidin)wolframat (**52a**) (siehe Schema 35).^[68] Bemühungen, dieses Salz mit 1,10-Phenanthrolin oder durch diverse Lösungsmittel als Adduktkomplex zu entfernen, schlugen fehl. Die mit den at-Komplexen durchgeführten katalytischen Studien mit Phenyl-1-propin zeigen einen langsamen Umsatz zu Tolan, wobei sich auch polymeres Material bildet und die Komplexe **52a** und **52b** für die Alkinmetathese ohne weitere Optimierung als unbrauchbar erweisen.



Schema 35. Salzmetathese von **37** nach FÜRSTNER führt bei Wolfram zu at-Komplexen.

Da über die Triamid-Route nicht die Salze der Liganden, sondern die Alkohole als Edukte verwendet werden, lässt sich somit die Bildung eines at-Komplexes verhindern. Um dies zu überprüfen, wird **43** in Toluol vorgelegt und mit HOSiPh_3 versetzt (siehe Schema 36). Der resultierende hellpinke Komplex **53** lässt sich nach mehrmaligem waschen mit Pentan in Ausbeuten von 88% isolieren.



Schema 36. Synthese von **53** durch die Alkoholyse von **43**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **53** weist einige Multipletts für das Benzylidin und die Phenyle des Silans in der aromatischen Region zwischen 6.41 und 7.92 ppm auf. Das koordinierende Amin lässt sich in Form zweier Singulets bei 1.80 und 1.82 ppm für die entsprechenden Methylgruppen ausmachen. Auch das Proton ist als breites Signal bei 1.94 ppm zu sehen. Das Signal für die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Gruppe liegt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 277.9 ppm. Eine Molekülstruktur ließ sich aus einer röntgenographischen Messung rötlicher Kristalle erhalten, die zuvor aus einer konzentrierten DCM Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert wurden. Die Abbildung 18 zeigt eine ORTEP-Darstellung von **53**.

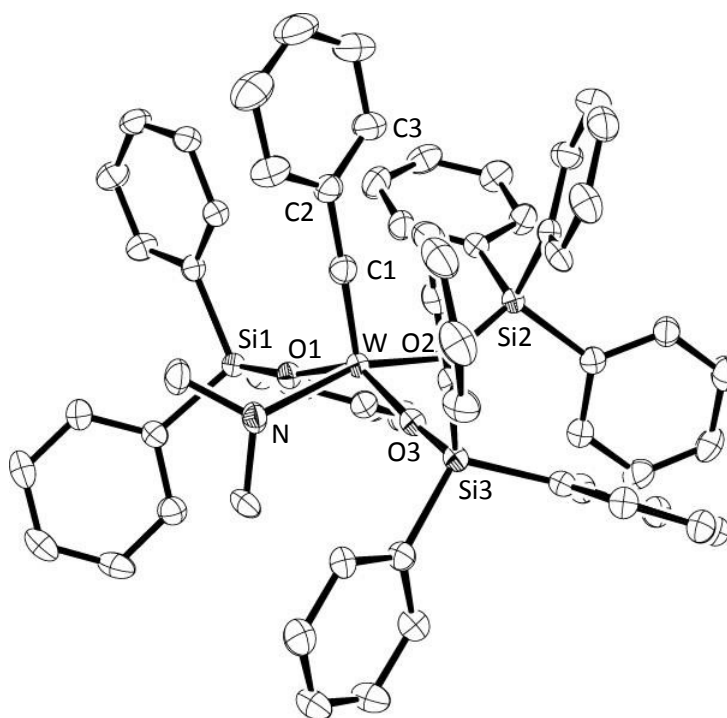


Abbildung 18. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **53**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und co-kristallisiertes DCM wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.762(4), W-O1 1.927(3), W-O2 1.939(3), W-O3 1.941(3), W-N 2.250(3), C1-W-O1 106.17(16), C1-W-O2 105.48(15), O1-W-O2 94.18(12), C1-W-O3 104.79(16), O1-W-O3 144.59(11), O2-W-O3 93.75(12), C1-W-N 94.05(16), O1-W-N 81.95(12), O2-W-N 160.37(12), O3-W-N 79.13(12), C2-C1-W 177.6(4).

Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und formt eine quadratische Pyramide. Mit einem Bindungswinkel des C2-C1-W von $177.6(4)^\circ$ und einem Bindungsabstand des Kohlenstoffs zu Wolfram C1-W von $1.762(4) \text{ \AA}$ ähnelt die Alkyldineinheit den bereits diskutierten Strukturen aus dieser Arbeit. Trotz der sterisch anspruchsvollen Siloxidliganden findet ein Amin an einer Ecke der quadratischen Pyramide Platz. Die Bindungslänge von W zu N beträgt $2.250(3) \text{ \AA}$ und liegt im gleichen Bereich wie bei den Komplexen **49** ($2.232(4) \text{ \AA}$) und **69** ($2.255(4) \text{ \AA}$).

Die erfolgreiche Synthese dieses Komplexes in guten Ausbeuten von 88% verdeutlicht, dass die Triamid-Route eine gute Alternative zu den gängigen Methoden ist. Ein Nachteil besteht dennoch mit der Verwendung des Triphenylsilanols. Wird der Komplex über 80°C erwärmt kommt es zur Zersetzung des Komplexes unter Bildung großer Mengen des Silylethers. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass sich während der Umsetzung zu **53** bereits Silylether in kleinerem Ausmaß bildet, da das Integral für den aromatischen Bereich stets höher im Vergleich zu dem Integral der Methylgruppen des Amins ist.

2.5. Darstellung des Tris(hexafluoro-*tert*-butoxy)wolfram-Benzylidinkomplexes über die „low-oxidation-state“-Route

Da Experimente und DFT-Berechnungen die Inaktivität der Tris(hexa- und Tris(nonafluoro-*tert*-butoxy)wolfram-Alkyldinkomplexe bezüglich der Alkinmetathese bezeugen, kann der Austausch dieser Liganden gegen $[\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2]$ eine aktive Spezies erzeugen.^[75] Die Synthese eines solchen Komplexes ist für den Vergleich der „pull-push“-Wolframbenzylidine **46-48** in der Alkinmetathese äußerst wichtig. In der Tat sind einige Komplexe bekannt, die für die Nitril-Alkin-Kreuzkupplungsmetathese genutzt wurden. Dazu gehören das $[\text{EtC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_3]$ (**54b**), $[\text{MeOPhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_3]$ (**54c**) und das $[\text{CF}_3\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_3]$ (**54d**) (siehe Abbildung 19).^[80]

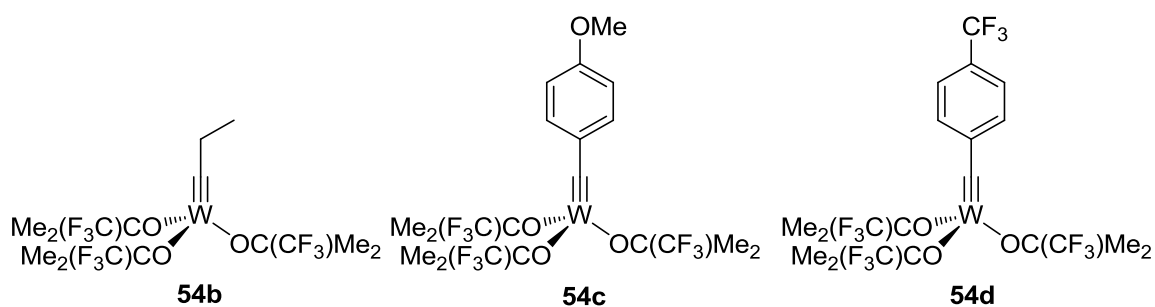
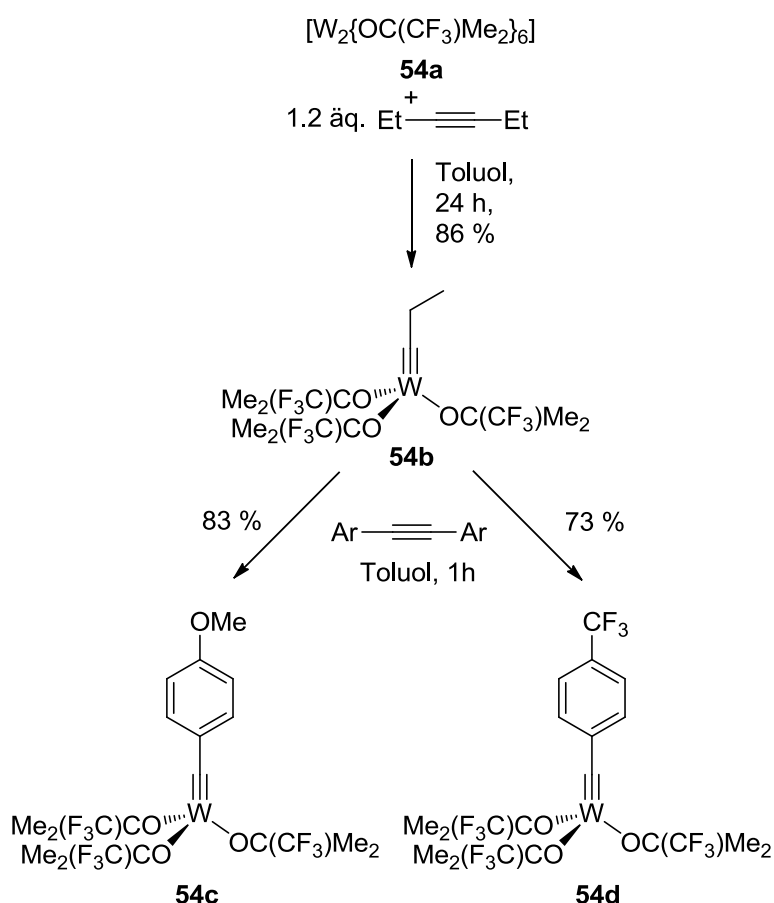


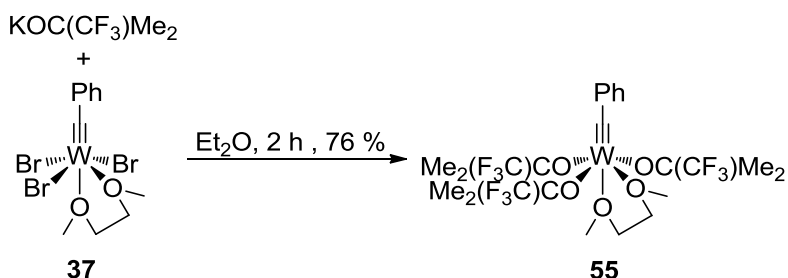
Abbildung 19. Komplexbeispiele für trifluoro-basierte Wolfram-Alkylidinkomplexe aus der Arbeitsgruppe von JOHNSON.

Die Arbeitsgruppe von JOHNSON beschreibt die Synthese dieser Komplexe aus der oxidativen Öffnung der dimeren Wolframverbindung $[\text{W}_2(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_6]$ (**54a**) mit 3-Hexin und der anschließenden Änderung der Alkylidineinheit durch die Zugabe von $\text{ArC}\equiv\text{CAr}$ (siehe Schema 37).



Schema 37. Syntheseroute zu Herstellung der fluorierten Komplexe **54b**, **54c** und **54d** nach JOHNSON über die bimetallische Route **54a**.^[80]

In der vorliegenden Arbeit soll im Gegenzug zur bereits beschriebenen Synthese die gut etablierte „low-oxidation-state“-Route für die Darstellung des vollständig substituierten Komplexes verwendet werden, um das entsprechende $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_3(\text{dme})]$ (**55**) zu erhalten (siehe Schema 38).



Schema 38. Darstellung von **55** durch die Salzmetathese von $\text{KOC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2$ mit **37** in Et_2O .

Dazu werden 3 Äquivalente des $\text{KOCMe}_2\text{CF}_3$ in Et_2O vorgelegt und portionsweise unter kräftigem Rühren mit einem Äquivalent von **37** versetzt. Nach 2 h wird die Suspension stark eingeeengt, über ein wenig Celite filtriert und bei -35°C im Gefrierschrank gelagert. Die orange-braunen Kristalle können mit einer Ausbeute von 73% isoliert werden. Die Analyse im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale für die Methylgruppe als ein breites Multiplett bei 1.52-1.54 ppm, wohingegen die charakteristischen Resonanzen des DME bei 3.25 und 3.28 ppm auftauchen (siehe Abbildung 20).

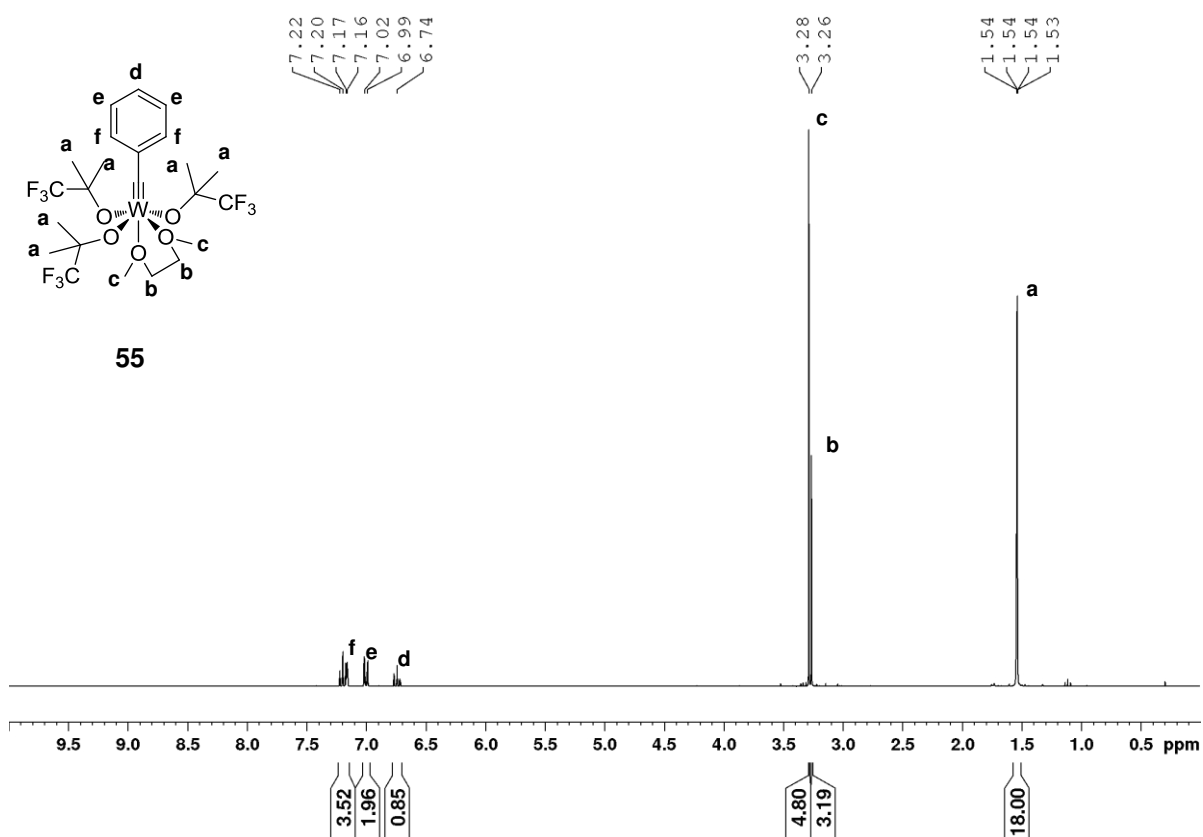


Abbildung 20. ¹H-NMR-Aufspaltungsmuster von **55**, aufgenommen in C₆D₆.

Auch die Benzylidineinheit ist im ¹H-NMR-Spektrum bei den typischen Verschiebungen im Tieffeld zu erkennen. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum deutet auf die Entstehung des Komplexes hin. Die Signale für die Methylgruppen der fluorierten Liganden sind bei 26.6 ppm zu finden, wohingegen der Kohlenstoff der CF₃-Gruppe bei 83.3 ppm erscheint. Leider überlagern sich die Signale für den quartären Kohlenstoff des Liganden mit dem des deuterierten Lösungsmittels. Dennoch kann durch die Existenz der Resonanzen für das DME bei 65.7 und 73.2 ppm, den vier Resonanzen für den aromatischen Ring und vor allem der Alkylideneinheit bei 268.2 ppm die Entstehung des Komplexes angenommen werden. Auch das ¹⁹F-NMR bestätigt mit einer Resonanz bei -81.94 ppm die Existenz nur einer Verbindung (siehe Abbildung 21).

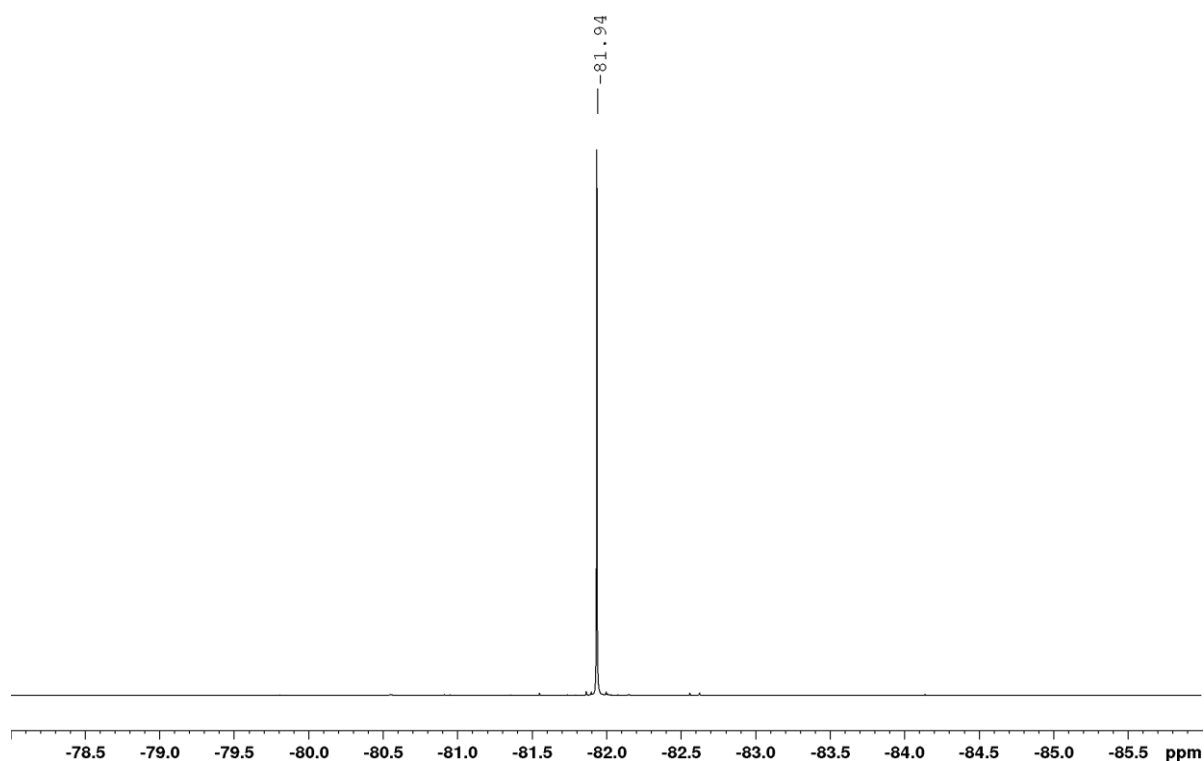


Abbildung 21. ^{19}F -NMR-Aufspaltungsmuster von **55**, aufgenommen in C_6D_6 .

Die isolierten Kristalle sind von guter Qualität und können röntgenographisch untersucht werden. Die Abbildung 22 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Verbindung **55**.

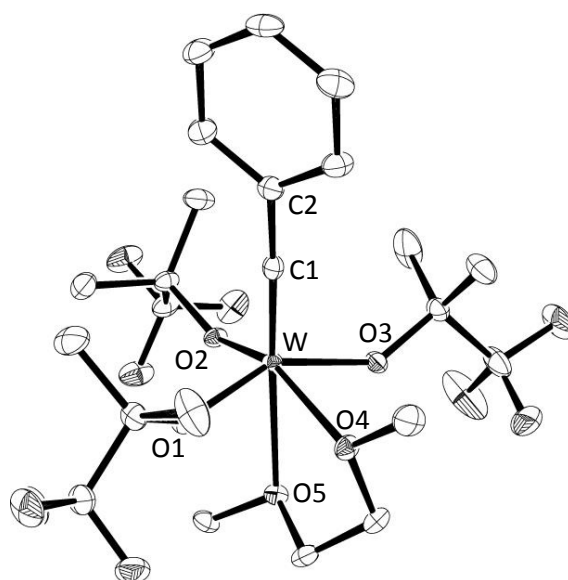
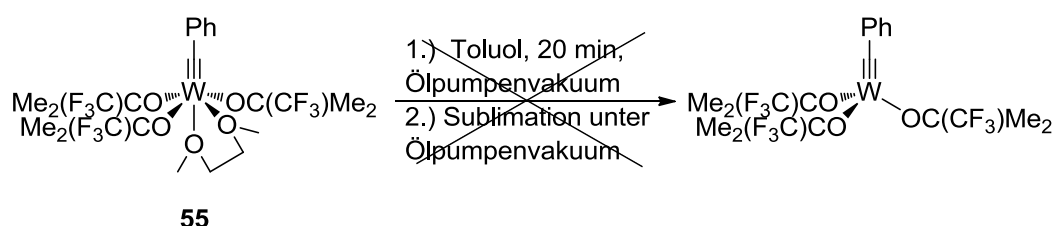


Abbildung 22. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **55**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.777(2), W-O1 1.9473(17), W-O2 1.8988(17), W-O3 1.9422(17), W-O4 2.2696(17), W-O5 2.4266(17), W-C1-C2 176.9(2), C1-W-O1 100.41(9), C1-W-O2 104.80(9), C1-W-O3 102.99(9), C1-W-O4

100.44(9), C1-W-O5 171.63(9), O1-W-O2 97.28(7), O1-W-O3 149.62(7), O1-W-O4 78.48(7), O1-W-O5 75.86(6).

Das Produkt kristallisiert in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/n$ und ähnelt der in der Literatur beschriebenen Struktur von **38**. Die Alkyldineinheit C2-C1-W weist einen nahezu linearen Winkel von $176.9(2)^\circ$ auf. Das axial stehende Sauerstoff des DME's und das Kohlenstoff C1 mit $171.63(9)^\circ$ stehen ebenfalls fast linear zueinander. Die Bindungsabstände der beiden *trans* zueinander stehenden Trifluoroliganden zu dem Metallatom sind mit $1.9473(17)$ Å und $1.9422(17)$ Å unter Einbezug ihrer Fehlerabweichung im Vergleich zu **38** mit $1.95599(11)$ Å und $1.9697(11)$ Å ähnlich.^[59] Der Bindungsabstand des Trifluoroliganden, welches *trans* zu dem DME steht ist mit $1.8988(17)$ Å näher an das Wolframatom gebunden und nahezu gleich der Bindungslänge von **38** mit $1.9148(11)$ Å. Das DME selbst weist mit dem äquatorialen Sauerstoff einen Bindungsabstand von $2.2696(17)$ Å zum Metallatom auf, wohingegen sich der axiale Sauerstoff mit $2.4266(17)$ Å weiter vom Wolframatom entfernt befindet und dem Komplex **38** mit $2.378(11)$ Å, unter Berücksichtigung der Fehler, gleicht. Die Geometrie der Verbindung im Kristall lässt sich am besten als oktaedrisch beschreiben.

Weitere Versuche, das DME aus dem Komplex zu entfernen, blieben erfolglos (siehe Schema 39). Sowohl langes Rühren in Toluol als auch eine Sublimation führten zu keiner Abspaltung des DME, woraufhin der Komplex für weitere Versuche in der Alkinmetathese so belassen wird.



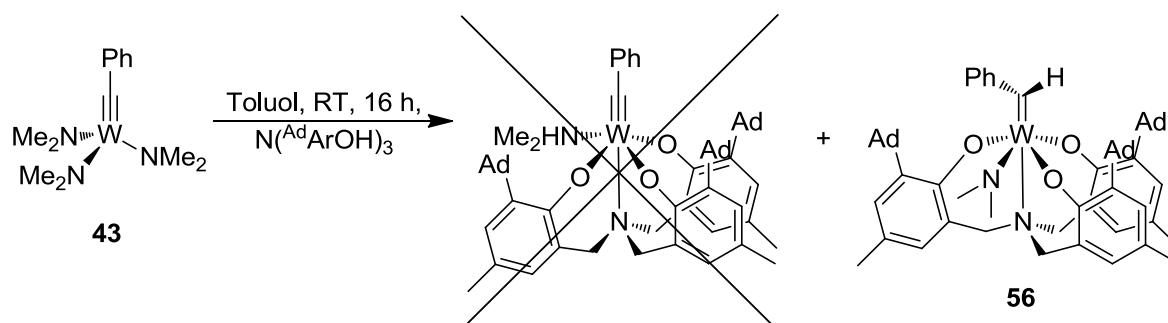
Schema 39. Versuche DME aus dem Komplexes **55** zu entfernen.

2.6. Darstellung eines tripodalen Wolfram-Benzylidenkomplexes

Wie in vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, funktioniert die Darstellung der Komplexe **46-49** und **53** mit monoanionischen Liganden über die Alkoholyse der Amidoliganden. Aus diesem Grund soll auch das Substitutionsverhalten eines tria-

nionischen Liganden untersucht werden. Dazu wurde von Prof. Dr. K. MEYER aus der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg der $N(\text{AdArO})_3$ Ligand zur Verfügung gestellt. Nach den Annahmen der vorhergegangenen Reaktionen von **43** mit diversen Alkoholen ist eine vollständige Substitution zu erwarten.

Daraufhin wurde **43** in Toluol vorgelegt und unter starkem Rühren mit dem Trialkohol versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h unter RT wird das Lösungsmittel entfernt, in wenig Chlorobenzol aufgenommen und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die resultierenden grünen Kristalle werden isoliert und analysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist im aliphatischen Bereich von 1.68-2.56 sehr viele Resonanzen für die Adamantyl- und Methylgruppen der drei Benzyle des Liganden auf. Die Integration dieser liefert die erwartete Anzahl an Protonen von 45 und 9. Interessanterweise ist keine Resonanz für die Methylgruppen des Amins zu beobachten, stattdessen können zwei sehr weit ins Tieffeld verschobene Singulets bei 4.88 und 5.12 ppm für einen verbleibenden Amidoliganden ausgemacht werden. Auch im aromatischen Bereich ist bei 8.33 ppm ein Singulett zu sehen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bzw. eine HMBC Messung zeigt, dass die Resonanz bei 283.7 ppm für das Alkyliden eindeutig mit dem Proton bei 8.33 ppm korreliert. Dies ist ein Indiz für die Bildung des Alkylidenkomplexes **56** (siehe Schema 40). Auch der Amidoligand kann durch die 2D NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden, da die typischen Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 49.6 und 67.8 ppm mit denen im ^1H -NMR korrelieren.



Schema 40. Synthese des Wolframbenzylidens **56** ausgehend von **43** durch die Alkoholyse mit $N(\text{AdArO})_3$.

Auch die röntgenographische Untersuchung der Kristalle bestätigt die Bildung eines Alkylidenkomplexes. Die Abbildung 23 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Komplexes **56**, deren Datensatz auf Grund der vielen Ungeordneten co-kristallisierten Chlorbenzole keine Rückschlüsse auf die Raumgruppe erlaubt.

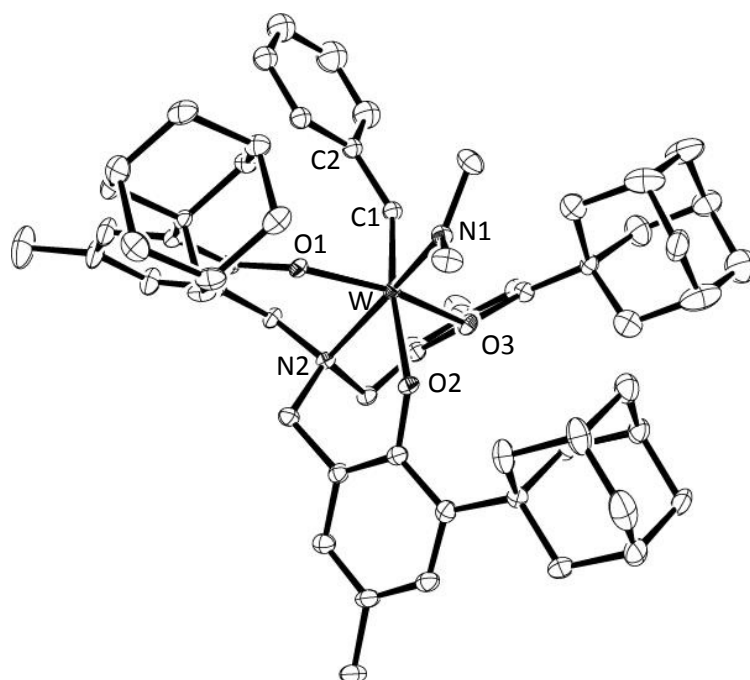
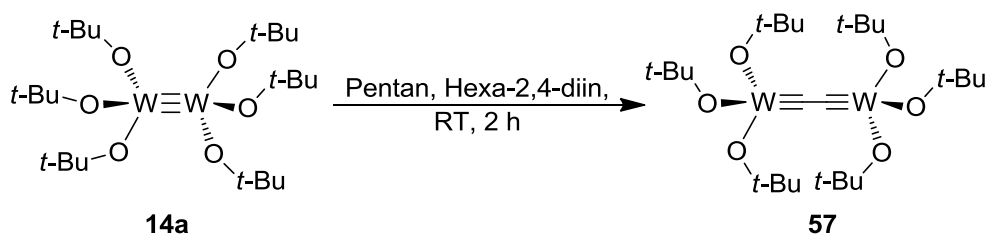


Abbildung 23. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **56**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und co-Kristallisiertes Chlorbenzol wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Zuverlässige Datensätze können aufgrund der fehlgeordneten Chlorbenzolmoleküle nicht erhalten werden.

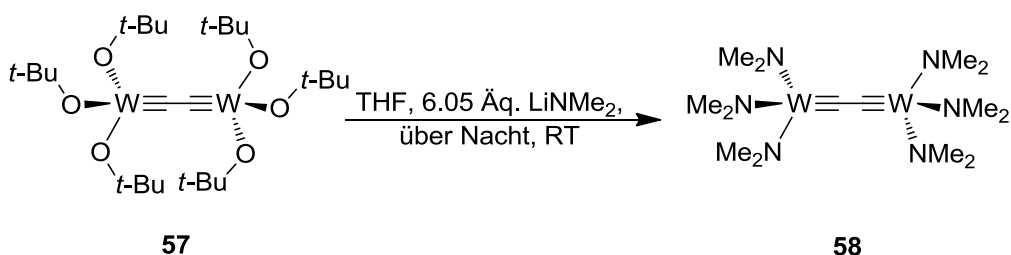
2.7. Darstellung des Kohlenstoff-Kohlenstoffverbrückten Hexakis(dimethylamido)diwolfram(VI)-Komplexes (**58**)

Da der Triamidokomplex **43** sehr früh sublimiert und deswegen ein Teil bei der Aufarbeitung durch das Abziehen des Lösungsmittels verloren geht, wird nach einer alternativen Route gesucht die zu nicht flüchtigen Triamidokomplexen führt. Die Wahl fällt dabei auf die Herstellung einer Diwolframverbindung mit einer C₂-Brücke. Dies verdoppelt nicht nur die molekulare Masse des Komplexes, sondern hat auch noch den Effekt, dass in der Katalyse das Substrat nicht durch die Alkylidengruppe des Präkatalysators „verunreinigt“ wird. Um das [(C₂)≡W₂(NMe₂)₆] (**58**) herstellen zu können, wird zunächst das [(C₂)≡W₂(Ot-Bu)₆] (**57**) synthetisiert. Dies lässt sich durch das Versetzen der in Pentan gelösten Diwolfram-Verbindung **14a** mit einem Äquivalenten Hexa-2,4-diins erreichen und ist in der Literatur bereits mit Octa-3,5-diin beschrieben worden (siehe Schema 41).^[39]



Schema 41. Darstellung von $[(\text{C}_2)\equiv\text{W}_2(\text{Ot-Bu})_6]$ **57** durch die Spaltung von **14a** mit Hexa-2,4-diin.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kann die hergestellte Verbindung **57** ohne weitere Aufarbeitungsschritte in THF gelöst und mit 6.05 Äquivalenten LiNMe_2 versetzt werden (siehe Schema 42). Nach der Reaktion über Nacht bei RT wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und **58** mehrmals mit wenig Pentan gewaschen. Das resultierende, oker-farbene Produkt kann in Ausbeuten von 71% erhalten werden. Die Ausbeute ist somit fast identisch mit der monometallischen Verbindung **43** jedoch noch optimierbar.



Schema 42. Darstellung von $[(\text{C}_2)\equiv\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$ **58** durch die Salzmetathese von **57** mit LiNMe_2 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **58** weist Resonanzen für die Methylgruppen der Amide bei 3.34 ppm auf, zudem können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Kohlenstoffatome bei 50.3 ppm und für das Alkylidin bei 283.4 ppm eindeutig ausgemacht werden. Wird etwas Substanz in Et_2O bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, können hellbraune Kristalle isoliert werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. Die folgende Abbildung 24 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Komplexes **58**.

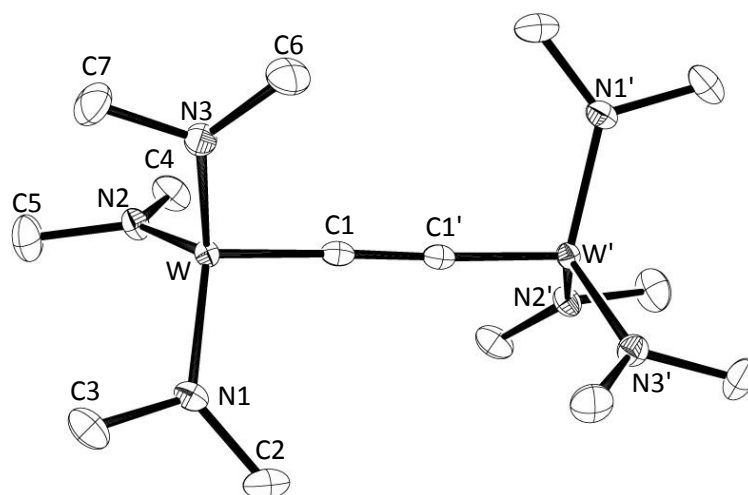
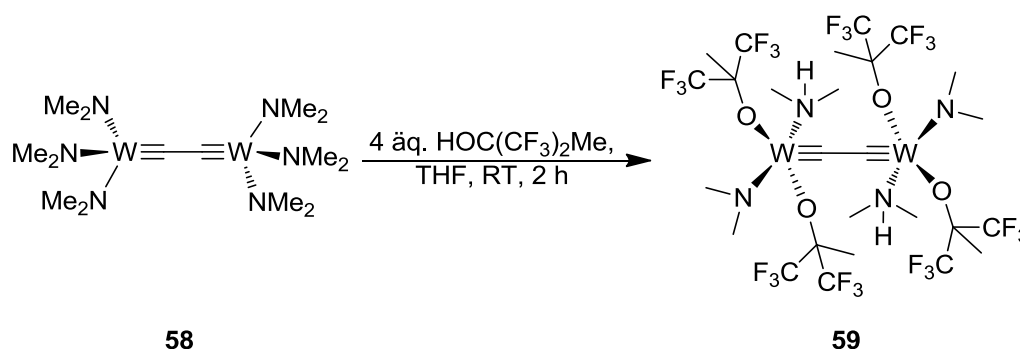


Abbildung 24. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58**. Die asymmetrische Zelle enthält ein halbes Molekül. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.781(3), W-N1 1.945(3), W-N2 1.949(3), W-N3 1.956(3), N1-C3 1.461(4), N1-C2 1.465(4), C1-C1' 1.390(7), C1-W-N1 101.19(13), C1-W-N2 104.34(13), N1-W-N2 116.00(11), C1-W-N3 103.03(13), N1-W-N3 115.15(11), N2-W-N3 114.44(12), C1'-C1-W 175.74(18).

Verglichen mit dem Triamidokomplex **43** ist die Bindungslänge von W-C1 mit 1.781(3) Å etwas länger und der Bindungswinkel von W-C1-C2 mit 175.74(18)° etwas kleiner. Der C1-C1' Abstand beträgt 1.390(7) Å und alle W-N Bindungslängen betragen im Durchschnitt 1.950(4) Å und sind somit nahezu identisch mit denen von Komplex **43**. Das Produkt kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *R*-3c

2.7.1. Darstellung von $[(C_2 \equiv W_2(NMe_2)_2\{OC(CF_3)_2Me\}_4(HNMe_2)_2]$ (**59**)

Um zu untersuchen, ob sich das Substitutionsverhalten des Komplexes **58** dem von **43** ähnelt, wird der Komplex mit 4 Äq. $HOC(CF_3)_2Me$ in THF bei RT versetzt (siehe Schema 43).

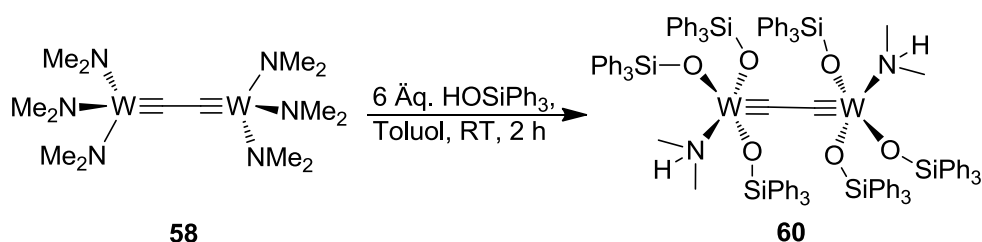


Schema 43. Darstellung von $[(\text{C}_2)\equiv\text{W}_2(\text{NMe}_2)_2\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_4(\text{HNMe}_2)_2]$ **59** durch die Alkoholyse mit $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein ähnliches Resonanzmuster wie das von Komplex **46b** auf. Bei 1.50 ppm ist ein breites Signal für die Methylprotonen des fluorierten Liganden zu sehen. Die Methylgruppen des Amins lassen sich mit zwei Singulett bei 2.23 und 2.25 ppm bestätigen und das Amid ist mit zwei Singulett bei 2.84 und 4.14 ppm für die Methylprotonen zu identifizieren. Das ^{19}F -NMR zeigt zwei Quartetts bei -78.39 und -77.13 ppm für die diastereotopen $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}]$. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist der fluorierte Ligand Resonanzen bei 19.7, 81.7, 122.1 und 122.9 ppm auf und liegt damit im Rahmen des Vergleichskomplexes **46b**. Das Amin zeigt ein Singulett bei 39.7 ppm und die Methylgruppen des Amids spalten wieder in zwei Singulett bei 43.2 und 60.2 ppm auf. Leider kann durch die relativ schlechte Löslichkeit des Komplexes nicht die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt werden. Auch der Versuch Kristalle aus verschiedenen Lösungsmitteln zu gewinnen, erwies sich als nicht erfolgreich. Die Elementaranalyse deutet mit einer Kohlenstoffabweichung von 1% auf die Notwendigkeit hin, die Aufarbeitung zu optimieren.

2.7.2. Darstellung von $[(\text{C}_2)\equiv\text{W}_2(\text{OSiPh}_3)_6(\text{HNMe}_2)_2]$ (**60**)

Da die Alkylidengruppe des Komplexes **58** eine weitere Wolframeinheit ist, gilt zu überprüfen, ob mit dem sterisch anspruchsvollen HOSiPh_3 eine vollständige Substitution gelingt und ob das Amin eventuell keinen Platz mehr zum Koordinieren hat. Dazu wird **58** mit 6 Äquivalenten an HOSiPh_3 in Toluol versetzt und bei RT für 2 h gerührt (siehe Schema 44). Nachdem die Reaktionsmischung aufgearbeitet wird, lässt sich das Produkt zu 74% erhalten.



Schema 44. Darstellung von $[(C_2)\equiv W_2(OSiPh_3)_6(HNMe_2)_2]$ **59** durch die Alkohololyse mit $HO-SiPh_3$.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die Methylgruppen der beiden Amine bei 1.58 und 1.60 ppm und die beiden Protonen bei 2.54 ppm. Im aromatischen Bereich können aufgrund von zahlreichen Überlagerungen der Phenyle untereinander nur vier Bereiche von 6.67 bis 7.43 ppm mit den passenden Integralen identifiziert werden. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lässt sich eine Resonanz für die Methylgruppen des Amins bei 43.7 ppm ausmachen. Die restlichen Signale der Phenylgruppen befinden sich zwischen 127.5 und 137.8 ppm. Im Gegensatz zu der Verbindung **59** kann ein Signal für die $W\equiv C$ -Bindung bei 292.1 ppm gesehen werden. Leider ist eine kristallographische Untersuchung bisher nicht möglich gewesen, da kein geeignetes Lösungsmittel zur Kristallisation gefunden wurde. Jedoch zeigt eine Elementaranalyse nur eine Abweichung des Kohlenstoffwertes von 0.5% an, was unter Berücksichtigung der NMR-Daten durchaus für eine erfolgreiche Synthese des Komplexes spricht.

2.8. Untersuchung geeigneter Ausgangsmaterialien und Herstellung gemischter (Hexafluoro-*tert*-butoxy) $_{3-n}$ (*tert*-butoxy) $_n$ -wolfram(VI)-Benzylidinkomplexe.

Die Selektivität und Reaktivität eines Alkylidinkomplexes in der Alkinmetathese wird durch mehrere Faktoren bestimmt: Zum einen durch das Metallatom und zum anderen durch die Alkylidengruppe. Wie bereits aus der Literatur ersichtlich ist, hat zudem die Wahl der Liganden einen enormen Einfluss auf den Verlauf der Metathese. Als Beispiel kann der SCHROCK Wolframalkylidin Komplex **9** oder **15c** aufgeführt werden, der eine durchschnittliche Reaktivität aufweist. Werden die *tert*-Butanole gegen Hexafluoro-*tert*-butanole getauscht, bleibt der Komplex in der Metathese inaktiv, wobei der gleiche Ligand bei Molybdän zu einem sehr aktiven Katalysator führt. DFT-Berechnungen aus dem Arbeitskreis TAMM zeigen, dass das MCB-Intermediat bei dem Wolframkomplex überstabilisiert ist und eine [2+2]-Cycloreversion bei RT nicht

ablaufen kann.^[75] Für diese Arbeit neue DFT-Berechnungen zeigen jedoch, dass gemischte, unfluorierte-hexafluorierte (*tert*-Butoxy)wolfram-Alkylidinkomplexe aktiv sein können (siehe Abbildung 25-26).

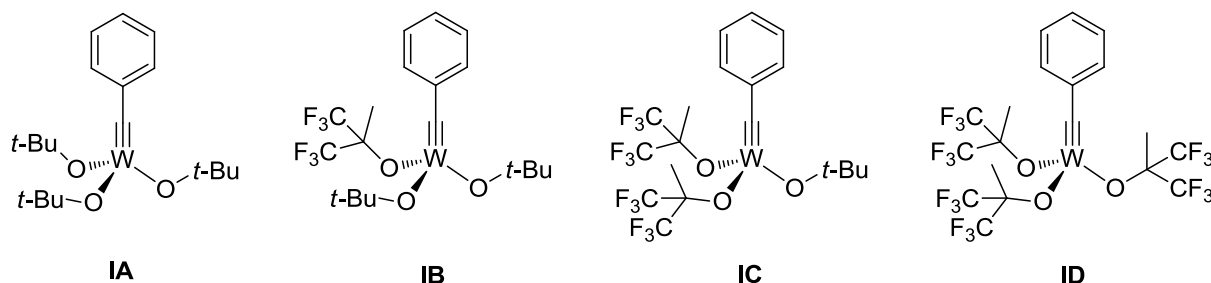


Abbildung 25. Ungemischte und Gemischte unfluorierte-hexafluorierte (*tert*-Butoxy)wolfram-Alkylidinkomplexe.

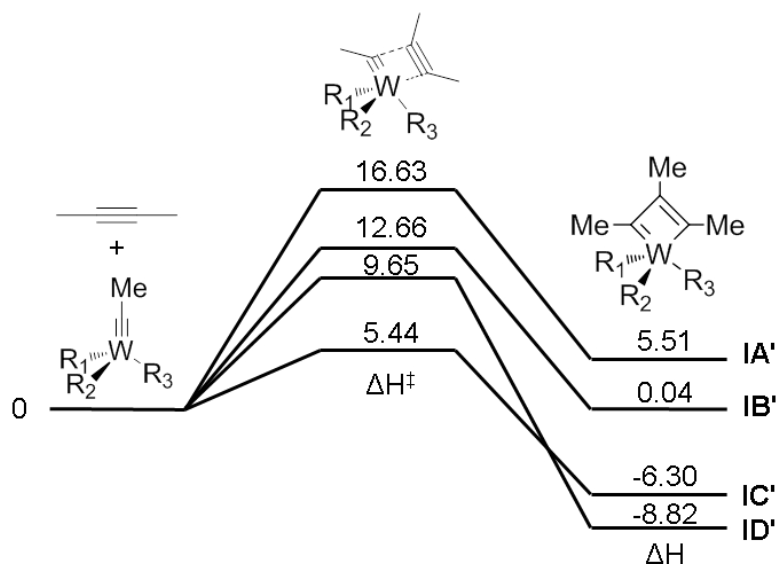
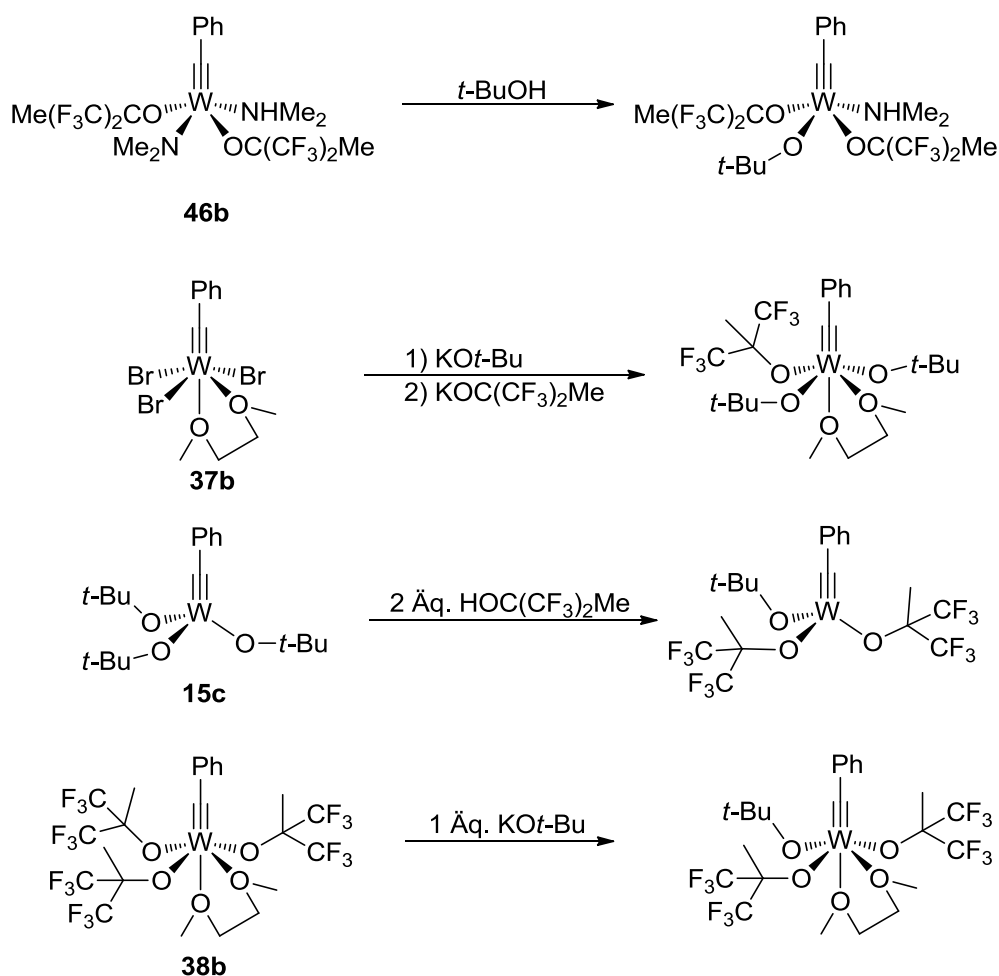


Abbildung 26. Berechnungen der Reaktionsenthalpien der Übergangszustände (ΔH^\ddagger) und MCB-Intermediate (ΔH) für die Reaktionen der Wolfram-Methylidinkomplexe **IA'**, **IB'**, **IC'** und **ID'** (Analog zu den Komplexen **IA**, **IB**, **IC**, **ID**) mit 2-Butin in kcal/mol [B3LYP/6-311G(d,p)].

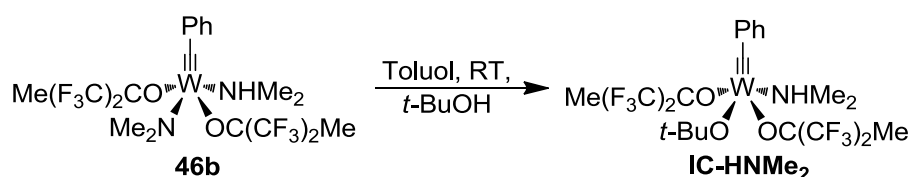
Um die DFT-Berechnungen zu vereinfachen, wird als Alkylidineinheit ein Methyl und als Substrat das 2-Butin gewählt. Für den Vergleich der Komplexe untereinander werden hier die Reaktionsenthalpien aufgezeigt. Die freien Gibbschen Energien wurden ebenfalls berechnet, werden jedoch nicht berücksichtigt, da der Entropiebeitrag in der Gasphase berechnet wurde und im Vergleich zu der kondensierten Phase überschätzt ist.^[112] Dies führt teilweise zu Gegensätzlichen Ergebnissen, verglichen mit den Reaktionsenthalpien. Die Bezeichnung **IA'**, **IB'**, **IC'** und **ID'** entsprechen der

Komplexe **IA**, **IB**, **IC** und **ID** aus Abbildung 25. Der Übergangszustand (ΔH^\ddagger) ist die Annäherung des 2-Butins an den Wolframkomplex und damit die Verkleinerung der Bindungswinkel der Alkylidineinheit und der beiden Methylgruppen des 2-Butins. Dieser Übergangszustand kann dabei entweder in die Richtung der Edukte führen oder in das MCB-Intermediat (ΔH) übergehen. In der Abbildung 26 weist die Verbindung **IA'** die höchste Aktivierungsbarriere von 16.63 kcal/mol auf. Das Intermediat ist mit +5.51 kcal/mol endotherm und bevorzugt somit eine [2+2]-Cycloreversion des MCBs und damit eine erfolgreiche Alkinmetathese. Aus diesem Diagramm geht jedoch deutlich hervor, warum **ID** nicht in der Alkinmetathese aktiv ist. Die Aktivierungsbarriere ist für **ID'** mit 9.55 kcal/mol zwar verhältnismäßig gering, jedoch ist die Bildung des Intermediates mit einer Energie von -8.82 kcal/mol im Vergleich zu den Edukten sehr exotherm. Wohingegen die Überwindung der Aktivierungsbarriere von **IA'** zur Bildung der Edukte ungefähr 11.1 kcal/mol beträgt, muss **ID'** eine Energiebarriere von 18.5 kcal/mol überwinden. Aus diesem Grund wird bei Komplex **ID'** von einer Überstabilisierung des MCBs gesprochen. Die beiden Verbindungen **IC'** und **IB'** weisen hingegen niedrige Übergangszustände von 12.7 und 5.4 kcal/mol auf. Dabei scheint Verbindung **IB'** sehr vielversprechend, da beide Zustände, Edukte und Intermediat, energetisch beinahe gleich sind. Die Verbindung **IC** ist ebenfalls sehr interessant, da die Aktivierungsbarriere am geringsten ist. Jedoch ist das Intermediat mit -6.3 kcal/mol exotherm. Trotzdem liegt die Differenz der Aktivierungsenergie für die [2+2]-Cycloreversion mit 11 kcal/mol sogar niedriger als im Beispiel für Komplex **IB**. Im Vergleich ist der aktive Tris(hexafluoro-*tert*-butoxy)molybdän-Mesitylidinkomplex **30b** mit ΔH^\ddagger von 6.29 kcal/mol zwar niedriger als für die Verbindung **IB** (12.66 kcal/mol) aber etwas höher als **IC** (5.44 kcal/mol). Da die Intermediate von **IB** (0.04 kcal/mol) und **IC** (-6.30 kcal/mol) niedriger sind als für **30b** (0.57 kcal/mol) ist eine gute Aktivität der Komplexe **IB** und **IC** zu erwarten und stellt schließlich die Motivation dar, diese herzustellen. Zunächst ist jedoch die Synthese von vier Ausgangssubstanzen notwendig: der Komplex **46b** über die Triamido-Route, die Verbindungen **37b** und **38b** über die „low-oxidation-state“-Route und **15c**, hergestellt über die Diwolfram-Route (siehe Schema 45).



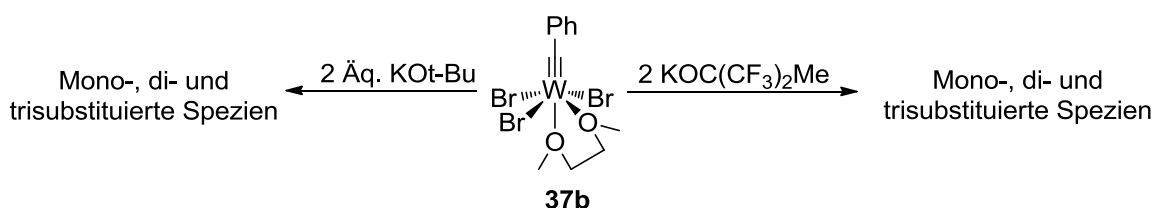
Schema 45. Theoretisches Synthesekonzept zur Darstellung gemischter unfluorierter-hexafluorierter (*tert*-Butoxy)wolfram-Alkylidinkomplexe.

Die Synthese der Verbindung **46b** scheint naheliegend zu sein, da bereits beide fluorierten Liganden vorhanden sind und der verbleibende Amidoligand durch Alkoholyse leicht substituiert werden könnte. Die Umsetzung mit einem Äquivalent *t*-BuOH zu dem Komplex **IC-HNMe₂** (siehe Schema 46) verlief allerdings nicht vollständig. Zwar lässt sich unter anderem im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine Umsetzung durch das Hinzukommen einer weiteren W≡C-Resonanz bei 257.8 ppm vermuten, jedoch konnte das Zielmolekül nicht isoliert werden.



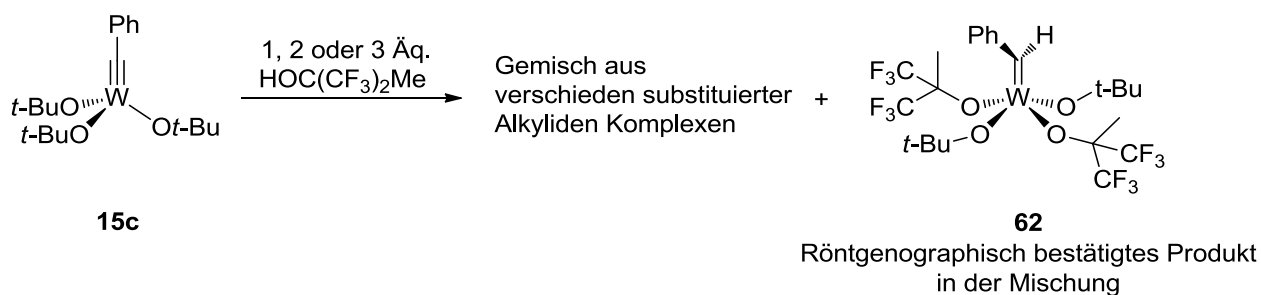
Schema 46. Unvollständige Substitution des Amidoliganden von **46b** mit *t*-BuOH.

Da die Substitution des Amidoliganden von **46b** nicht funktioniert, wird versucht, den aus der „low-oxidation-state“-Route gewonnenen Komplex **37b** als Ausgangsverbindung zu benutzen. Die Umsetzung von **37b** bei RT in Hexan mit KO*t*-Bu in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen liefert jedoch einen statistischen Umsatz. Werden beispielsweise zwei Äquivalente des KO*t*-Bu eingesetzt, entsteht eine Mischung aus mono-, di- und trisubstituierten Komplexen, die sich nicht voneinander trennen lassen. Dies geschieht ebenfalls, wenn zuerst KOC(CF₃)₂Me genutzt wird (siehe Schema 47).



Schema 47. Komplex **37** führt zur zufälligen Substitution und untrennbaren Produkten.

Die nächste Möglichkeit besteht darin, das in Hexan gelöste **15c** zu verwenden und bei RT mit zwei Äquivalenten des hexafluorierten Alkohols umzusetzen (siehe Schema 48). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Kristallisieren in Hexan bei -35 °C ließen sich rot-braune Kristalle zu 68% isolieren. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt einige sehr ins Tieffeld verschobene Resonanzen auf, wobei das Signal mit dem größten Integralverhältnis bei 10.6 ppm liegt. Dies kann nach dem Vergleich mit der Literatur auf die Präsenz von Alkylidenverbindungen zurückgeführt werden. Da das Hexafluoro-*tert*-butanol eine höhere Säurekonstante im Vergleich zu dem nicht fluorierten Alkohol besitzt, kann nicht nur eine Addition eines Alkoholaten unter Ausbildung eines Alkylidens stattfinden, sondern auch die Substitution der *tert*-Butanolaten (siehe Schema 48).



Schema 48. Alkoholyse führt zu der Bildung von Alkylidenkomplexen. Der zweifach substituierte Alkylidenkomplex **62** konnte röntgenographisch bestätigt werden.

Interessanterweise bildet sich bei der Umsetzung mit unterschiedlichen Mengen des hexafluorierten Alkohols ein Gemisch von verschiedenen substituierten Alkylidenen, von dem der disubstituierte Komplex **62** röntgenographisch nachgewiesen wurde. Die NMR-Spektren weisen auf Grund der gemischten Alkylidenkomplexe viele nicht eindeutig zuweisbare Resonanzen auf. Der disubstituierte Komplex **62** lässt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei 260.2 ppm für die Alkylidengruppe identifizieren. Diese Annahme stützt auf der ^{19}F -NMR-Messung, welche neben diversen anderen Signalen, zwei Quartetts bei -75.16 und -76.61 ppm für diastereotope CF_3 -Gruppen aufweist und mit der gehinderten Rotation um die Wolfram-Benzyliden-Bindung erklärt werden kann. Eine röntgenographische Untersuchung der Kristalle der Mischung der Wolfram-Benzylidenkomplexe bestätigt die Synthese des disubstituierten Alkylidenkomplexes **62** (siehe Abbildung 27).

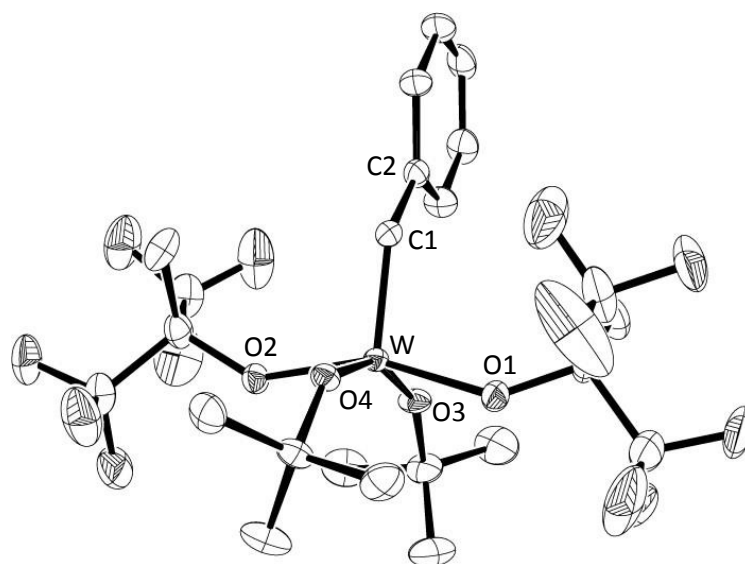
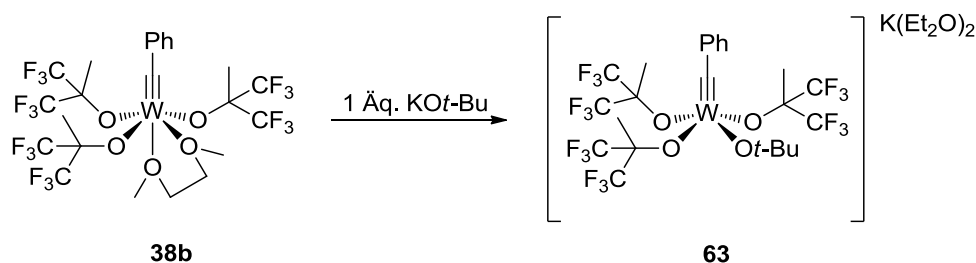


Abbildung 27. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **62**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.904(4), W'-C1' 1.897(4), W-O1 1.989(3), W'-O1' 1.996(3), W-O2 1.993(3), W'-O2' 1.992(3), W-O3 1.814(3), W'-O3' 1.820(3), W-O4 1.832(3), W'-O4' 1.835(3), C1-C2 1.457(6), C1'-C2' 1.473(6), C2-C1-W 136.4(3), C2'-C1'-W' 137.5(3), C1-W-O1 101.06(15), C1'-W'-O1' 102.28(15), C1-W-O2 102.09(15), C1'-W'-O2' 101.62(15), C1-W-O3 105.11(15), C1'-W'-O3' 105.02(16), C1-W-O4 104.07(16), C1'-W'-O4' 103.52(15), O1-W-O2 156.85(12), O1'-W'-O2' 156.07(12), O1-W-O3 88.32(12), O1'-W'-O3' 86.05(13), O1-W-O4 85.59(13), O1'-W'-O4' 87.71(12), O(3)-W-C(1)-C(2) 3.1(5), O(3')-W'-C(1')-C(2') 3.0(5).

Bei genauer Betrachtung stehen die beiden *tert*-Butoxid- und zwei Hexafluoro-*tert*-butoxidgruppen in *trans*-Position zueinander und formen eine quadratische Pyramide, mit der Alkylidengruppe in der apikalen Position. Das Proton und die Phenylgruppe der Alkylideneinheit stehen in gleicher Richtung wie die beiden *tert*-Butoxidliganden. Dabei beträgt der Torsionswinkel von O(3)-W-C(1)-C(2) 3.1(5)° bzw. O(3')-W'-C(1')-C(2') 3.0(5)°. Die diastereotopen, fluorinierten Alkoxidliganden zeigen nach oben zu der Alkylidengruppe, wohingegen sich die *tert*-Butoxidliganden nach unten ausrichten.

Da sich die Ausgangsstoffe **43**, **37** und **15c** nicht in die Verbindungen **IB** und **IC** umsetzen lassen, wird nun die vierte Möglichkeit nach Schema 45 untersucht. Dazu wird nach der Strategie zu Synthese der „push-pull“-Systeme nach TAMM vorgegangen und die Verbindung **38b** mit einem Äquivalent KO*t*-Bu in Toluol umgesetzt (siehe Schema 49). Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird das Produkt nach der Aufarbeitung bei -35 °C in Et₂O kristallisiert. Die Kristalle können röntgenographisch untersucht werden und die ORTEP-Darstellung zeigt die Bildung eines Kalium-Wolframats (**63**) (siehe Abbildung 28). Die mindere Qualität der Kristalle führt zu einer starken Fehlordnung der an das Kalium-Kation koordinierten Et₂O, wodurch der Datensatz der Kristallstruktur nicht auswertbar ist.



Schema 49. Die Bildung des Kalium-Wolframats **63** durch die Addition von KO*t*-Bu.

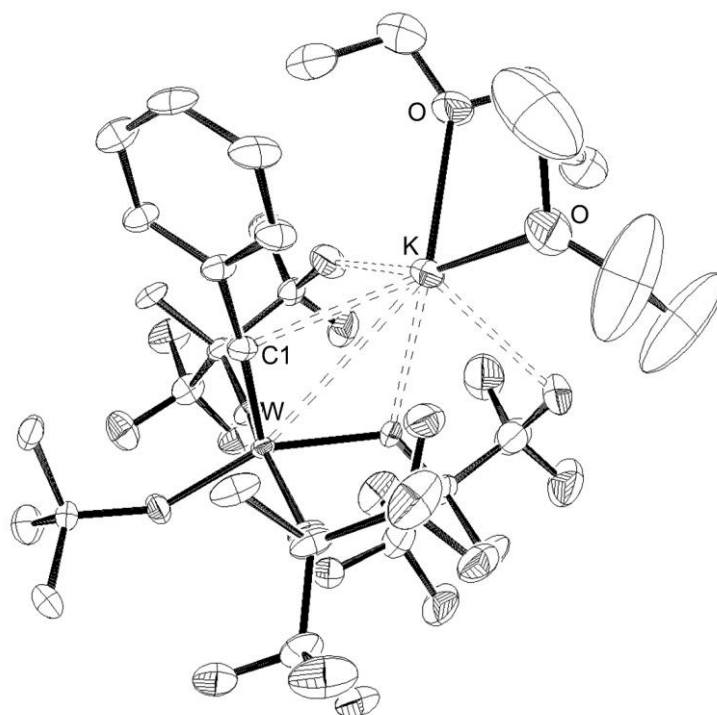


Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **63**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Zuverlässige Datensätze können aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht angegeben werden.

Da die Kristalle von minderer Qualität sind, wird versucht **63** aus THF bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ umzukristallisieren. Die wenigen isolierbaren Kristalle sind von guter Qualität und können röntgenographisch untersucht werden. Die Molekülstruktur mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zeigt jedoch überraschend nicht den Wolframatkomplex **63** sondern ein THF Addukt des Komplexes **IC** (siehe Abbildung 29).

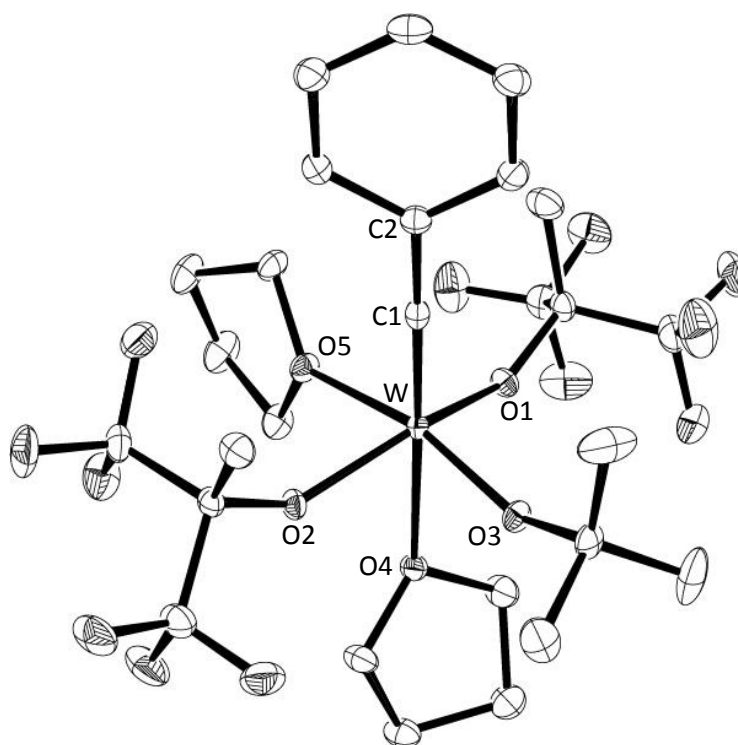
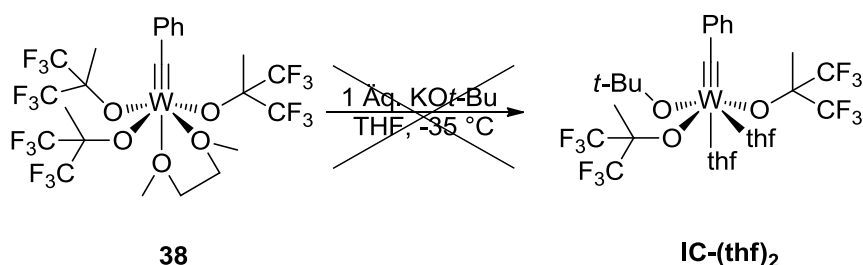


Abbildung 29. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **IC-thf₂**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.7737(18), W-O1 1.9706(12), W-O2 1.9764(13), W-O3 1.8735(12), W-O4 2.4425(13), W-O5 2.2220(12), W-C1-C2 178.20(14), C1-W-O1 101.95(7), C1-W-O2 102.28(7), C1-W-O3 104.33(7), C1-W-O4 177.65(6), C1-W-O5 95.19(6), O1-W-O2 150.02(5), O1-W-O3 95.28(5), O1-W-O4 77.43(5), O1-W-O5 80.14(5).

Der erneute Versuch zuerst den Wolframatomkomplex **63** herzustellen, um ihn dann in THF als **IC-(thf)₂** auszukristallisieren, gelang nicht. Auch eine Reaktion direkt in THF führte zu einem öligen Mischprodukt und ließ sich bislang nicht sauber aufarbeiten (siehe Schema 50).



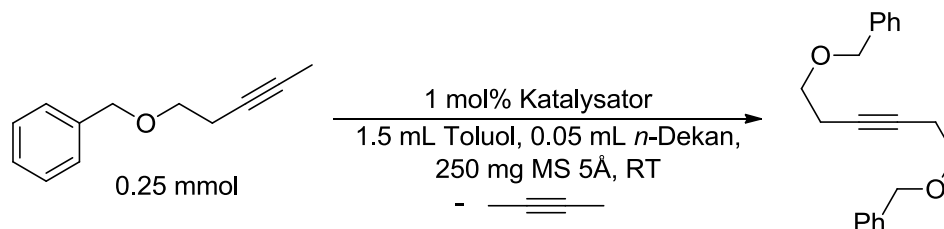
Schema 50. Direktsynthese aus THF liefert nicht **IC-(thf)₂**.

Wird die Reaktion hingegen in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Toluol durchgeführt, findet auf Grund der geringen Löslichkeit der Salze kaum eine Reaktion statt. Leider konnte die Reaktion in der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht weiter optimiert werden.

2.9. Katalytische Studien am Beispiel der Homodimerisierungs-metathese

2.9.1. Allgemeine Versuchsdurchführung und Analytik

Der Zweck der in den vorherigen Kapiteln dargestellten Komplexe besteht nicht nur in der Untersuchung des Substitutionsverhaltens mit diversen Alkoholen, sondern auch in dem Vergleich ihrer katalytischen Aktivität in der Homodimerisierungsmetathese untereinander. Um einen Katalysator in der Alkinmetathese untersuchen zu können, müssen einige Vorkehrungen getroffen werden. Erstens muss die Reproduzierbarkeit jeder Reaktion gewährleistet sein und zweitens müssen die Ergebnisse der Alkinmetathese untereinander vergleichbar sein. Zudem ist die Wahl der Methode zu berücksichtigen. Da bislang nur wenige Alkylidinkomplexe terminale Alkine umsetzen können, wird als Standardsubstrat ein internes Alkin gewählt. Dabei fällt die Wahl auf den 3-Pentinylbenzylether, da sich dieser sehr gut synthetisieren lässt und vorangegangene Arbeiten dieses Molekül, unter den in Schema 51 genutzten Standardbedingungen, ebenfalls genutzt haben.^[60,61,69,92]



Schema 51. Standardisierte interne Homodimerisierungsmetathese für die Ermittlung der Aktivität der Katalysatoren über eine Umsatz-Zeit-Kurve.

Das Substrat wird in der Alkinmetathese in ein Homodimerisierungsprodukt und ein 2-Butin umgesetzt. Da alle Reaktionsschritte in der Alkinmetathese reversibel verlaufen, kann der Reaktionsablauf durch Entfernen des leicht flüchtigen 2-Butins nach LE CHATELIER zugunsten der Produkte verschoben werden. Dies kann entweder durch die Erhöhung der Temperatur, das Herbeiführen eines kontinuierlichen Unterdrucks an dem Reaktionskolben, durch Fällung eines der entstehenden Produkte oder dem Beifügen von Molekularsieb erreicht werden. Die Temperaturmethode wird nicht gewählt, da mit steigender Temperatur auch die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wird. Die Unterdruckmethode würde zwar das 2-Butin zuverlässig entfernen, jedoch die Probenentnahme und damit die Untersuchung des Reaktionsverlaufes er-

schweren. Auch die „precipitation driven“, also der fällungsgesteuerte Reaktion durch die schlechte Löslichkeit eines der Produkte, ist atomökonomisch ungünstig und findet eher Anwendung im makrocyclischen- oder Polymerbereich. Die Wahl fällt daher auf die Molekularsieb- Methode. Diese Methode wurde erstmals von FÜRSTNER genutzt und findet im Arbeitskreis TAMM ebenfalls Anwendung.^[68,82] Durch die Zugabe von Molekularsieb der Porengröße 5 Å (MS 5 Å) wird der Reaktionsverlauf sehr positiv beeinflusst. Da das 2-Butin von dem Molekularsieb absorbiert wird, kann abhängig von der verwendeten Menge des Siebes die Reaktion nahezu vollständig auf die Seite der Produkte verschoben werden (2 mg MS 5 Å; pro µg 2-Butin). Diese Methode bietet des Weiteren den Vorteil, die Proben für eine Umsatz-Zeit-Kurve problemlos bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck entnehmen zu können. Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden für die Umsatz-Zeit-Kurven definierte Mengen an Substrat, Molekularsieb, Lösungsmittel und Katalysator hinzugegeben. Der Probe wird auch *n*-Dekan als Standard beigefügt, um den Reaktionsverlauf über die Gaschromatographie bestimmen zu können.

Eine Referenzprobe wird der Reaktionsmischung vor Zugabe des Katalysators zum Zeitpunkt t_0 entnommen. Alle weiteren Proben (0.02 mL) für die katalytischen Studien werden nach 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60 und 120 Minuten entnommen und zudem nach Bedarf, bei langsam initiiierenden Systemen, auch eine weitere Segmentierung vorgenommen. Die einzelnen Proben werden sofort über eine mit wenig Aluminiumoxid gefüllte Pipette filtriert und mehrmals mit Et₂O gespült, bis das jeweilige GC-Gläschen gefüllt ist. Alle Proben werden anschließend gaschromatographisch analysiert. Dank der Referenzprobe kann ein Faktor in Abhängigkeit der Masse von *n*-Dekan und des Substrats und der Flächenzahl der jeweiligen beiden Signale im Gaschromatographen ermittelt werden. Die angewandten Formeln und Zusammenhänge sollen anhand eines kurzen Beispiels verdeutlicht werden.

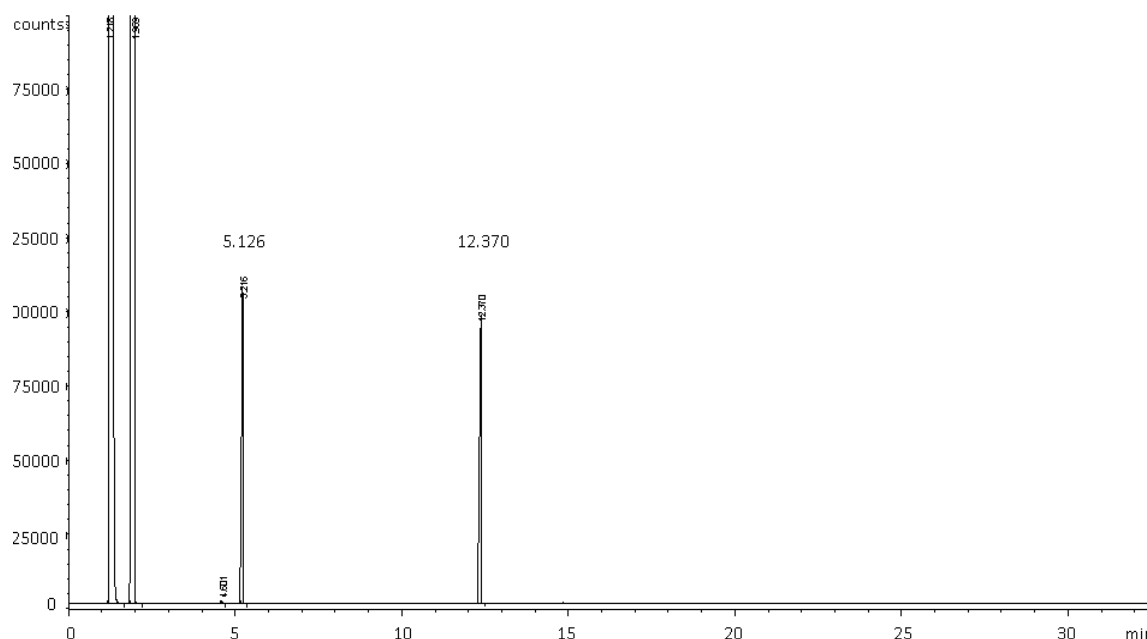


Abbildung 30. GC Spur zum Zeitpunkt t_0 vor der Zugabe des Katalysators. Die Signale bei 5.126 und 12.370 min stehen für *n*-Dekan und das Substrat.

Die beiden Signale bei 5.126 und 12.370 min in der Abbildung 30 stehen für das *n*-Dekan und das Substrat. Diese lassen sich durch die Aufnahme eines Massenspektrums oder die Injektion von verdünnten Reinsubstanzen eindeutig zuweisen. Das *n*-Dekan weist eine einheitenlose Signalfäche von 332583 auf, während das Substrat eine Signalfäche von 373626 besitzt. Des Weiteren beträgt die eingewogene Masse des *n*-Dekans 36.7 mg und die des Substrates 44.2 mg. Unter Verwendung von der Formel 1 ergibt sich somit ein Kalibrierfaktor (KF) von 1.07.

$$KF = \frac{m_{\text{Substrat}} \times \text{Signalfäche}_{\text{Dekan}}}{m_{\text{Dekan}} \times \text{Signalfäche}_{\text{Substrat}}} \quad (1)$$

Diese Probe wird auf 100 % Substrat gesetzt. Nach dem Start der Katalyse wird die Probe nach einer Minute entnommen und im GC analysiert. Die Werte für die Signalfächen sind nun für das *n*-Dekan 314593 und für das Substrat 164049. Die Umsetzung des Substrates wird durch Ermittlung der verbliebenen Masse des Substrates berechnet. Dies geschieht durch das Multiplizieren des KF-Wertes mit der Masse des *n*-Dekans und dem Quotienten aus Signalfäche des Substrates durch die des *n*-Dekans (Formel 2).

$$m_{\text{Substrat}} = KF \times \frac{\text{Signalfäche}_{\text{Substrat}}}{\text{Signalfäche}_{\text{Dekan}}} \times m_{\text{Dekan}} \quad (2)$$

Dies ergibt für die nach einer Minute entnommenen Probe einen Wert von 20.5 mg. Die Stoffmenge des verbliebenen Substrates lässt sich anhand der Formel 3 errechnen. Dabei wird ein Wert von $174.24 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für die molekulare Masse des Substrats genommen.

$$n_{S,t_1} = \frac{m_{S,t_1}}{M_S} = \frac{0.0205 \text{ g}}{174.24 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 1000 = 0.118 \text{ mmol} \quad (3)$$

Die nicht umgesetzte Substratmenge wird unter Verwendung von Formel 4 wie folgt erhalten:

$$\text{Prozentuale Menge Substrat } t_1 = \frac{n_{S,t_1}}{n_{S,t_0}} = 46.4 \% \quad (4)$$

Die Umsetzung ermittelt sich schlussendlich aus der Subtraktion von 100% mit 46.4% und beträgt somit gerundet 54%. Wird nun der Umsatz aller Proben während der einer Katalyse ermittelt, kann eine Umsatz-Zeit-Kurve erstellt werden. Diese Kurven lassen sich durch die dargelegte Methode gut miteinander vergleichen und geben Aufschluss über die Reaktivität der verschiedenen Komplexe.

Die Ermittlung des Umsatzes beruht allerdings auf der Tatsache, dass das Substrat komplett zum Dimer reagiert. Im GC lassen sich zwar das Produkt, Verunreinigungen und eventuelle Nebenreaktionen nachweisen (siehe Abbildung 31), aber Polymerisationsprodukte werden nicht detektiert. Deswegen reicht eine Ermittlung der Umsätze mittels GC alleine nicht aus. Es muss ausgeschlossen werden, dass Nebenprodukte wie z.B. Polymere entstehen. Die Reaktionsmischung wird deshalb nach der letzten Probenentnahme anhand einer GPC-Messung auf Polymere untersucht. Dazu wird das Edukt als Einzelsubstanz vermessen, um die GPC-Messungen untereinander besser vergleichen zu können. Die Abbildung 32 zeigt die GPC Spur des Substrates 3-Pentinylnbenzylethers und des dimeren Produktes nach den Retentionsvolumina an. In der Abbildung 33 ist die GPC Spur nach der molaren Masse in Dalton dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

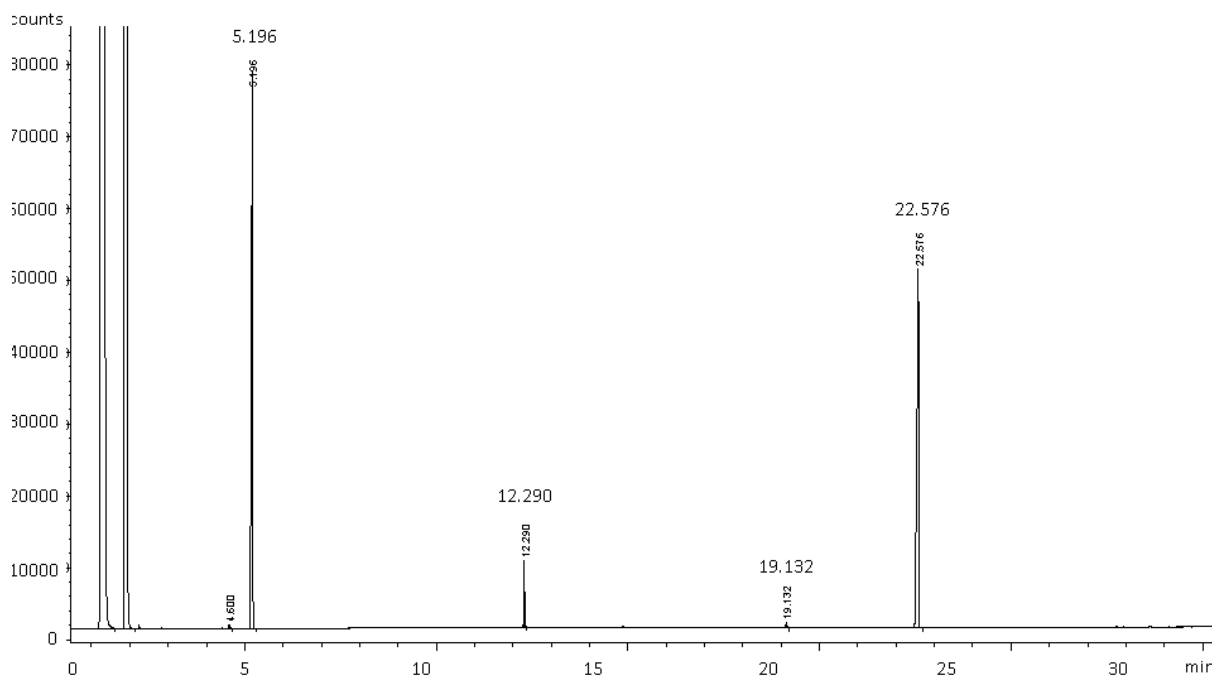


Abbildung 31. Beispiel einer GC Spur der Katalyse mit **46b**, zum Zeitpunkt 60 min. Die Signale bei 5.196, 12.290, 19.132 und 22.576 min stehen für *n*-Dekan, Substrat, Verunreinigung aus Lösungsmitteln und dem Produkt.

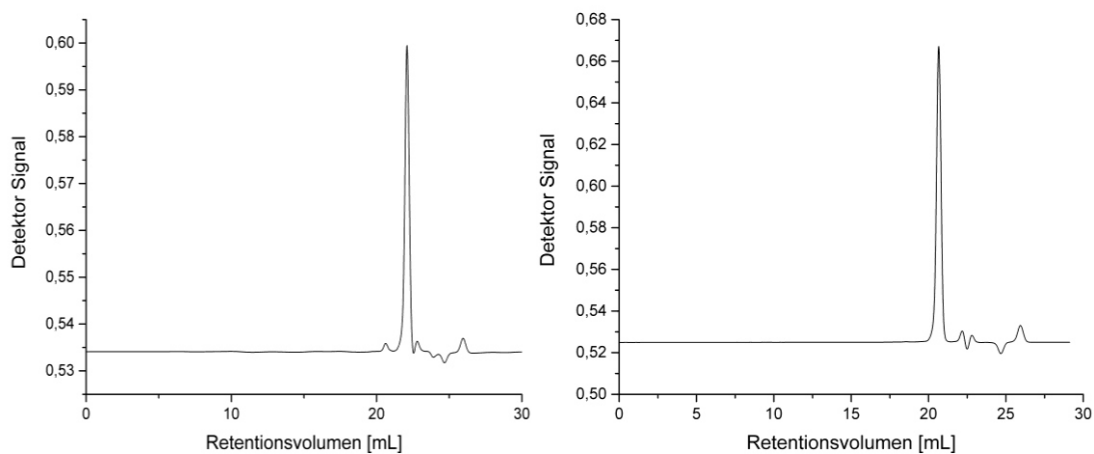


Abbildung 32. GPC Spur des Substrates 3-Pentynylbenzylethers (links) und des dimeren Produktes (rechts), nach Retentionsvolumina.

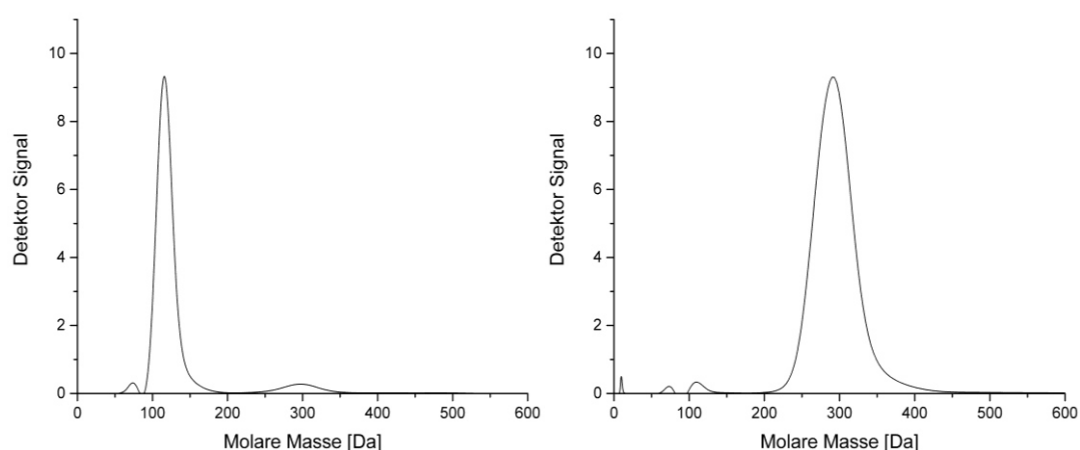


Abbildung 33. GPC Spur des Substrates 3-Pentynylbenzylethers (links) und des dimeren Produktes (rechts), nach der molaren Masse in Dalton.

Das Substrat erscheint somit bei einem Retentionsvolumen von 22.5 mL und besitzt eine molare Masse von ungefähr 115 Dalton. Im Vergleich dazu erscheint das Dimer bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL, mit einer molaren Masse von 280 Da. Da die GPC mit Hilfe von definiertem Polystyrol kalibriert wurde, entspricht dieser Wert nicht der korrekten molaren Masse des Substrates und des dimeren Produktes. Dennoch ergeben diese Daten einen guten Referenzpunkt.

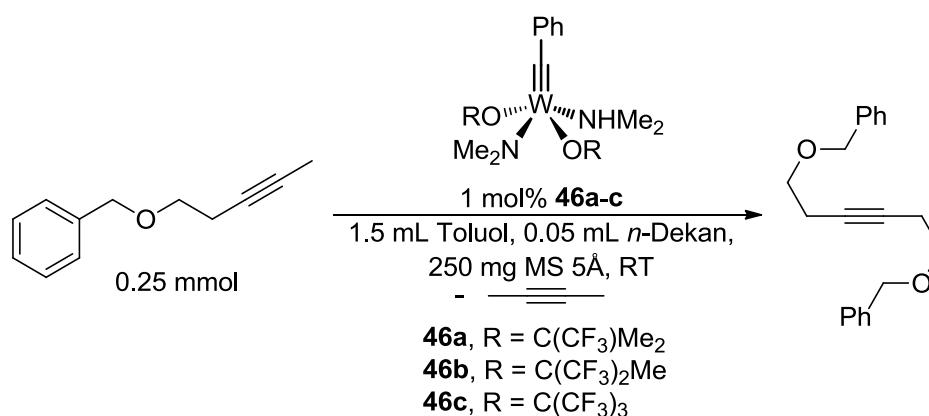
Zusätzlich wird eine Katalyse mit doppeltem Ansatz solange ohne die Entnahme von Proben gerührt, bis der theoretische GC Umsatz erreicht wird. Das Produkt wird dann durch Säulenchromatographie isoliert, gewogen und mit Hilfe einer ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Messung identifiziert. Entspricht die isolierte Ausbeute der des theoretischen GC Umsatzes, kann angenommen werden, dass die Reaktion ohne Nebenprodukte abläuft.

Die Übersicht aller GC-Umsätze und isolierten Ausbeuten ist in Tabelle 3 im Kapitel 3 „Zusammenfassung und Ausblick“ dargestellt.

2.10. Interne Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentinylbenzylether

2.10.1. Katalytische Aktivität der fluorierten „push-pull“-Monowolfram-komplexe

Die Verbindungen **46a-c** werden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität unter den Standardbedingungen (1 mol% Katalysator, 1.5 mL Toluol, 0.05 mL *n*-Dekan, 250 mg MS 5 Å, RT) in der Alkinmetathese untersucht (siehe Schema 52).



Schema 52. Katalytische Studien der Katalysatoren **46a-c** unter Standardbedingungen in der Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentinylbenzylether.

Die während der Metathese entnommenen Proben, mit den Katalysatoren **46a-c** zu den Zeitpunkten 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60 und 120 min, lassen sich zu Umsatz-Zeit-Kurven in einem Diagramm zusammenfassen und mit dem in der Literatur bekannten Katalysator **25a** vergleichen (siehe Abbildung 34).^[60]

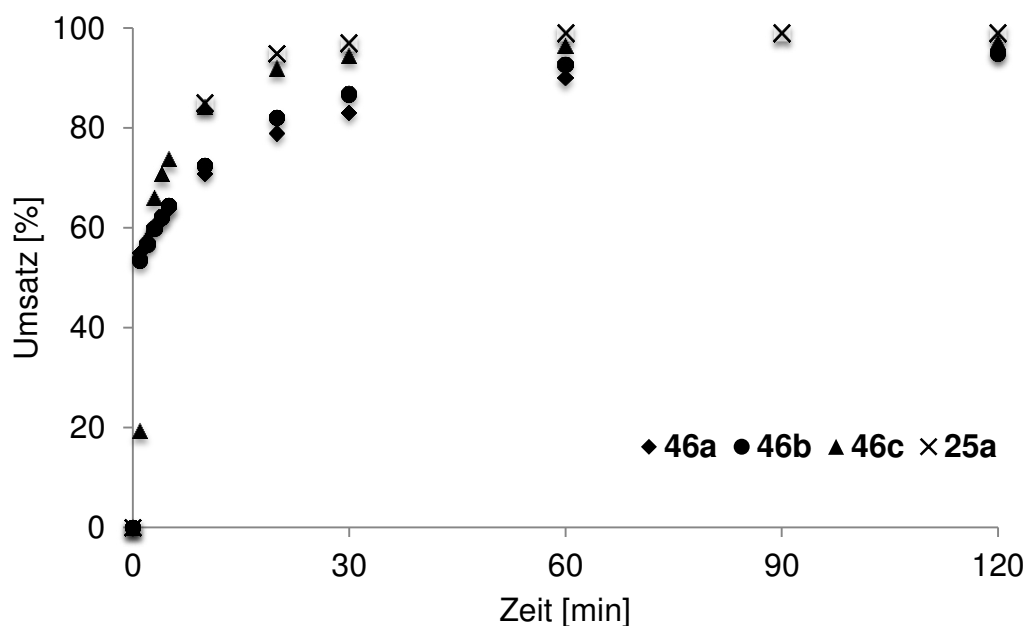


Abbildung 34. Umsatz-Zeit-Kurven der Metathesen von 3-Pentinylnbenzylether mit den Katalysatoren **46a** (◆), **46b** (●), **46c** (▲) und dem Vergleichskatalysator **25a** (×).^[60]

Nach einer raschen Initiierung erreichen die beiden Katalysatoren **46a** und **46b** nach 120 min einen GC Umsatz von 95%. Eine schnellere Initiierung erfolgt mit dem Katalysator **46c**, der schon nach 30 min einen Umsatz von 95% erreicht und der nach 120 min bei 97% liegt. Das macht den Komplex **46c** zum aktivsten Katalysator, der vergleichbar mit dem Imidazolin-2-iminato Komplex **25a** aus unserem Arbeitskreis ist. Aus den Umsatz-Zeit-Kurven ist zudem zu entnehmen, dass sich die Aktivitäten aller drei Komplexe nicht stark voneinander unterscheiden und dass die beiden Aktivitäten der Komplexe **46a** und **46b** nahezu gleich sind. Dies lässt sich aus der ähnlichen „push-pull“-Situation erklären, wobei die Erhöhung des Fluorierungsgrades nur zu leicht höheren katalytischen Aktivitäten führt. Diese Beobachtung lässt sich auch anhand von DFT-Berechnungen verdeutlichen (siehe Abbildung 35).

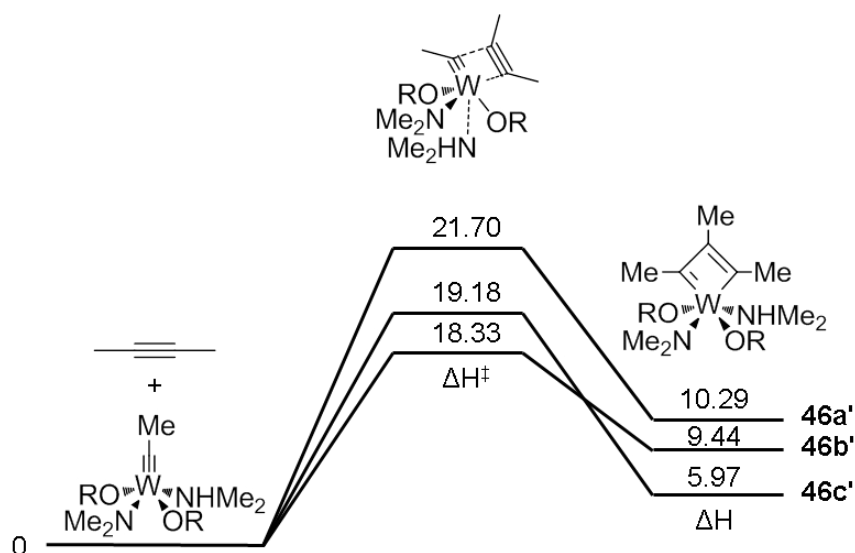


Abbildung 35. Berechnungen der Reaktionsenthalpien der Übergangszustände (ΔH^\ddagger) und MCB-Intermediate (ΔH) für die Reaktionen der Wolfram-Methyldinkomplexe **46a'**, **46b'** und **46c'** (Analog zu den Komplexen **46a**, **46b**, **46c**) mit 2-Butin in kcal/mol [B3LYP/6-311G(d,p)].

Wie aus der Abbildung 35 zu entnehmen ist, wurden für die Berechnungen das koordinierte Dimethylamin mit berücksichtigt, da in Bezug auf die aminfreien Verbindungen die Energien für die MCBs leicht niedriger sind. Die höchste Reaktionsenthalpie für den Übergangszustand (ΔH^\ddagger) ist dem trifluorierten Wolfram-Methyldinkomplex (**46a'**) mit 2-Butin zuzuweisen und beträgt 21.70 kcal/mol. Damit ist die Aktivierungsbarriere für **46a'** höher als für die Methyldinkomplexe **46b'** mit 18.33 kcal/mol und **46c'** mit 19.18 kcal/mol. Die Reaktionsenthalpien für die MCB-Intermediate (ΔH) liegen für **46a'** mit 10.29 kcal/mol ebenfalls höher als für die Komplexe **46b'** und **46c'**. Der Komplex **46c'** hat im Falle des MCB-Intermediates die geringste Energie mit 5.97 kcal/mol im Vergleich zu **46b'** mit 9.44 kcal/mol und **46a'**. Den Berechnungen entnehmend, sollte die Verbindung **46b'** mit der geringen Aktivierungsenergie für die [2+2]-Cycloaddition von 18.33 kcal/mol und einer Energie für die [2+2]-Cycloreversion von 8.89 kcal/mol am aktivsten sein. Experimentell initiieren alle drei Katalysatoren **46a**, **46b** und **46c** bei Raumtemperatur nahezu gleich schnell, wobei **46c** den höchsten Umsatz erreicht. Diese Diskrepanz der theoretischen Werte und experimentell ermittelten Daten lässt sich jedoch erklären. Für die Vereinfachung der Rechnung wurde die Alkyldineinheit verändert, das kleinste interne Alkin als Substrat verwendet und nur eine Aktivierungsbarriere ermittelt. In der Realität wird ein unsymmetrisches Alkin benutzt, was zu einer Variation der Alkyldineinheiten aber auch MCBs führt und die theoretischen Rechnungen deutlich erschweren würden.

Ergebnisse und Diskussion

Um experimentell zu überprüfen, ob die drei Katalysatoren auch selektiv sind, wurden GPC-Messungen aller drei Reaktionslösungen nach der letzten Probeentnahme durchgeführt (siehe Abbildung 36). Die GPC-Messungen zeigen nach 120 min ein Hauptsignal bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL an, welches eine Verbindung aufzeigt, die eine Masse von 280 Da besitzt.

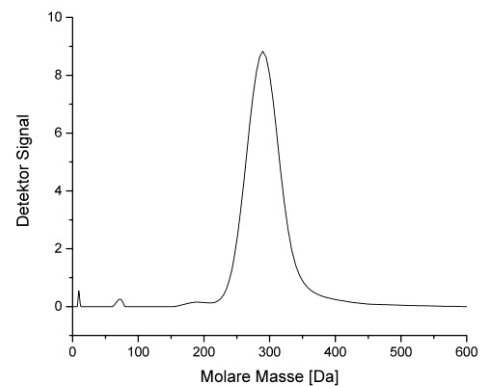
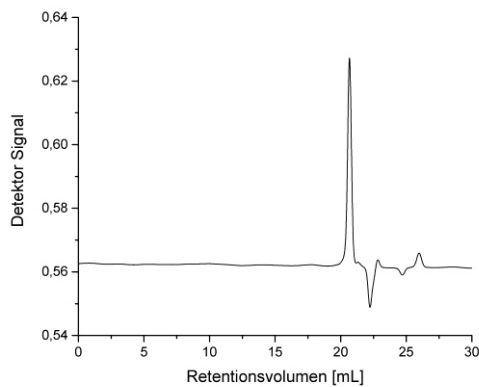
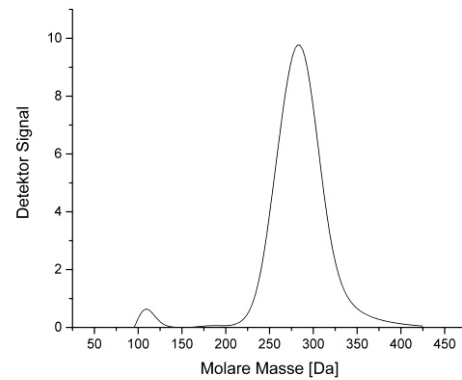
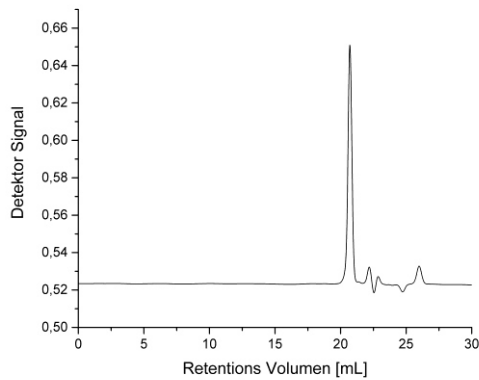
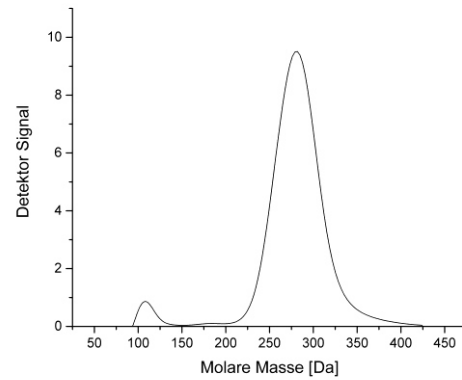
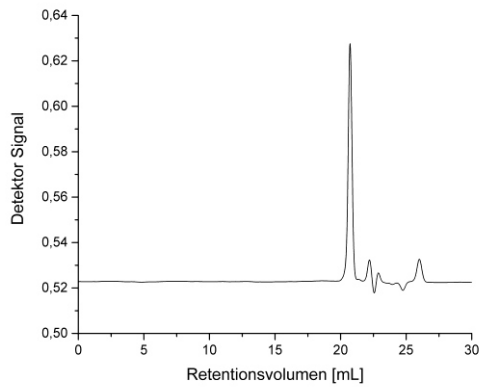
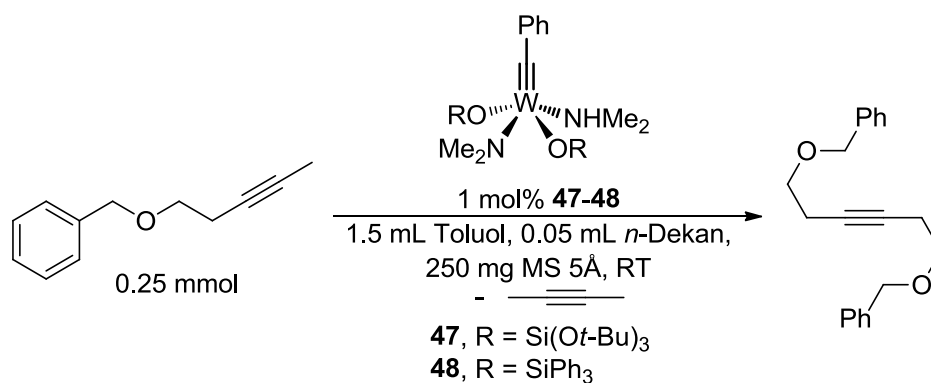


Abbildung 36. GPC Spuren nach Retentionsvolumen in mL (links) und Molarer Masse in Dalton (rechts), von der Metathese mit den Katalysatoren **46a** (oben), **46b** (mitte) und **46c** (unten).

Die isolierte Ausbeute wird aus dem doppelten Ansatz der Standardreaktionen nach zwei Stunden ohne Probeentnahme mit den Katalysatoren erhalten. Danach werden die Reaktionen über ein wenig Celite und neutralem Aluminiumoxid filtriert und mehrmals mit Et₂O nachgewaschen. Die Isolierung der Produkte und Bestimmung ihrer Massen erfolgt durch säulenchromatographische Trennung. Die isolierten Ausbeuten betragen für **46a** 93%, für **46b** 94% und für **46c** 96%. Das ¹H- und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der isolierten Produkte zeigen für alle drei Reaktionen die Signale der dimeren Verbindung und bestätigen zusammen mit der GPC und der GC die erfolgreiche Homidimerisierungsmetathese aller drei Komplexe.

2.10.2. Katalytische Aktivitäten der siloxy-basierten „push-pull“-Komplexe

Die siloxy-enthaltenden Verbindungen **47** und **48** werden ebenfalls bezüglich ihrer katalytischen Aktivität in der Homodimerisierungsmetathese untersucht. Dies erfolgt unter Standardbedingungen und unter Verwendung von 3-Pentinylbenzylether (siehe Schema 53).



Schema 53. Katalytische Studien der Katalysatoren **47** und **48** unter Standardbedingungen in der Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentinylbenzylether.

Um die katalytische Aktivität in der Darstellung von Umsatz-Zeit-Kurven besser mit den Metathesen von **46a-c** vergleichen zu können, ist die zeitliche Entnahme der Proben mit 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60 und 120 min identisch, wobei eine zusätzliche Probe nach 180 min entnommen wird. Zudem wird der Literatur beschriebene Katalysator **29a** in einer Umsatz-Zeit-Kurve dargestellt, um die katalytische Aktivität

der Verbindungen **47** und **48** dem nicht „push-pull“-System **29a** gegenüberzustellen (siehe Abbildung 37).^[73]

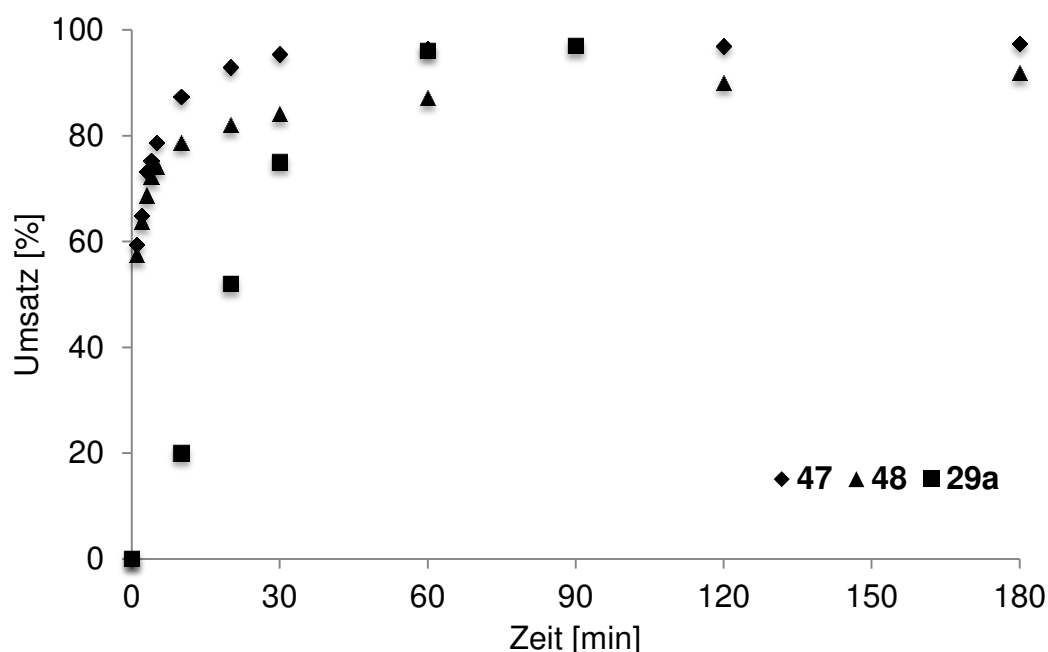


Abbildung 37. Umsatz-Zeit-Kurven der Metathesen von 3-Pentinylnbenzylether mit den Katalysatoren **47** (◆), **48** (▲) und dem Vergleichskatalysator **29a** (■).^[73]

Wie aus der Abbildung 37 ersichtlich ist, initiieren die Komplexe **47** und **48** nahezu gleich schnell. Dennoch ist der Katalysator **47** aktiver als **48**, da dieser nach 10 min einen GC Umsatz von fast 90% erreicht. Im Vergleich dazu erreicht **48** erst nach 120 min über 90%. Beide Katalysatoren **47** und **48** erreichen einen Umsatz von maximal 97% und 92% nach 180 min. Der Vergleichskatalysator **29a** initiiert hingegen langsam erreicht jedoch ebenfalls hohe Umsätze von 97% nach 90 min. Um zu überprüfen, ob die beiden Katalysatoren so selektiv sind wie **46a-c**, wurden GPC-Messungen der beiden Reaktionslösungen nach der letzten Probeentnahme durchgeführt (siehe Abbildung 38). Die GPC-Messungen beider Reaktionsmischungen, nach 180 min, zeigen ein Hauptsignal bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL. Dieses Signal steht für das dimere Produkt, mit einer molaren Masse von 280 Da. Die Entstehung von Nebenprodukten oder Polymeren kann auch bei den siloxy-basierten-Systemen anhand der GPC ausgeschlossen werden.

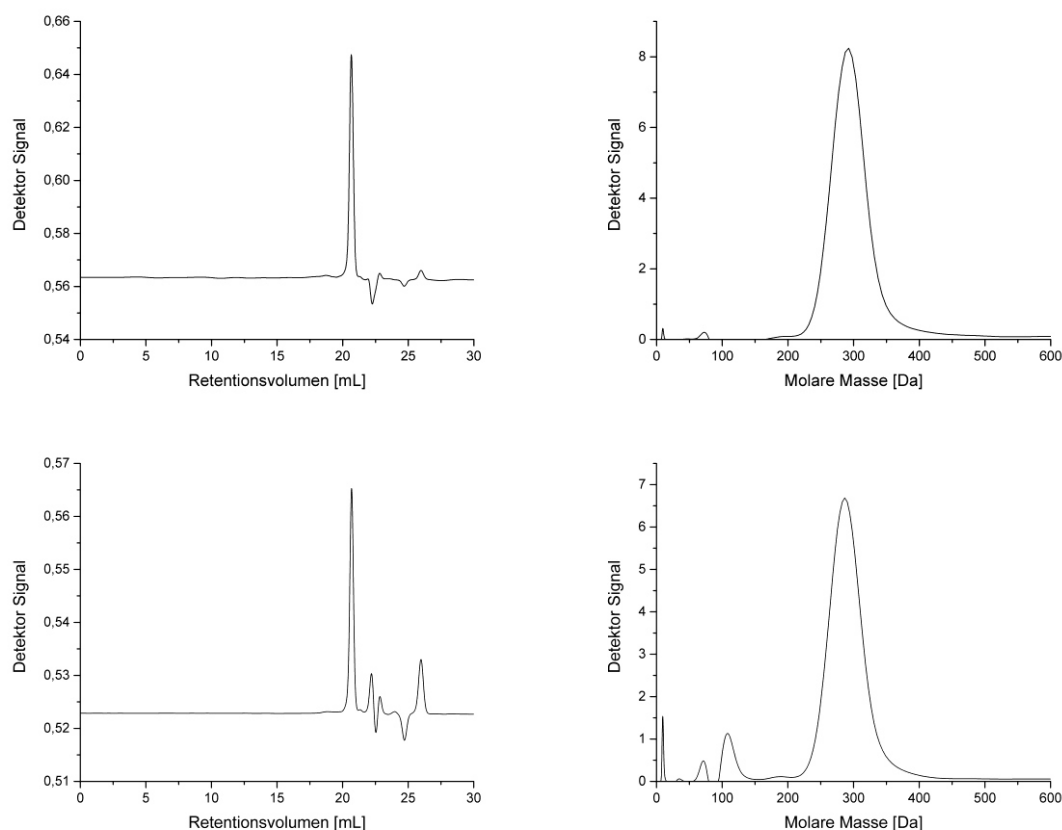


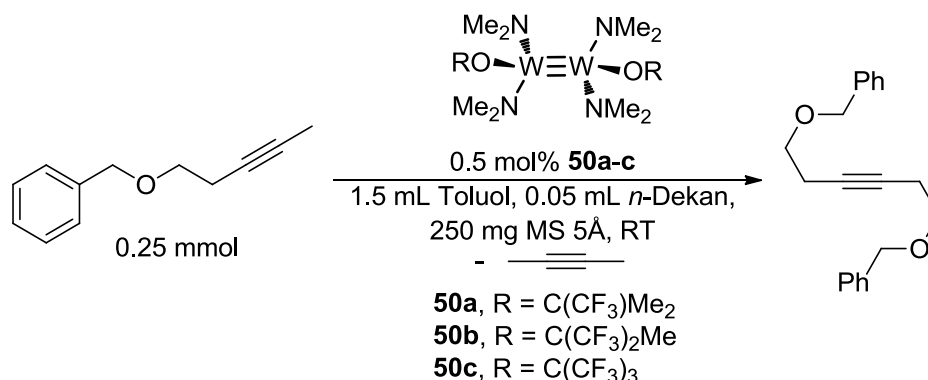
Abbildung 38. GPC Spuren nach Retentionsvolumen in mL (links) und Molarer Masse in Dalton (rechts), von der Metathese mit den Katalysatoren **47** (oben) und **48** (unten).

Um zu überprüfen, ob der GC Umsatz der tatsächlich zu isolierenden Ausbeute gleicht, wird ein doppelter Ansatz der Standardreaktionen nach drei Stunden, ohne Probeentnahme mit den Katalysatoren gerührt. Danach wird die Reaktion über ein wenig Celite und neutralem Aluminiumoxid filtriert und mehrmals mit Et₂O nachgewaschen. Die Produkte werden durch säulenchromatographische Trennung isoliert und die Masse der Produkte bestimmt. Die erhaltenen Ausbeuten betragen 96% (**47**) und 90% (**48**) und stimmen somit mit den GC Umsätzen sehr gut überein. Das ¹H- und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der isolierten Produkte zeigen für beide Reaktionen die Signale des dimeren Produktes und bestätigt die aus der GC und GPC gewonnenen Ergebnisse.

2.10.3. Aktivitäten der fluorierten „push-pull“-Diwolframkomplexe

Die Verbindungen **50a-c** werden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität unter den Standardbedingungen in der Homodimerisierungsmetathese untersucht (siehe

Schema 54). Da das Molekül bimetallisch ist, müssen aber nur 0.5 mol% Katalysatorbeladung im Vergleich zu den Katalysatoren **46-48** verwendet werden.



Schema 54. Katalytische Studien der Katalysatoren **50a-c** unter Standardbedingungen in der Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentinylnbenzylether.

Die entnommenen Proben der Metathese mit den Katalysatoren **50a-c** werden in regelmäßigen Abständen bis zu einer Zeit von 10 Stunden entnommen. Die Zeitintervalle der Probenentnahmen werden für die Komplexe auf Grund ihrer unterschiedlichen Initiierung angepasst. Die errechneten GC Umsätze lassen sich zu Umsatz-Zeit-Kurven in einem Diagramm zusammenfassen. Diese sind in Abbildung 39 zu sehen.

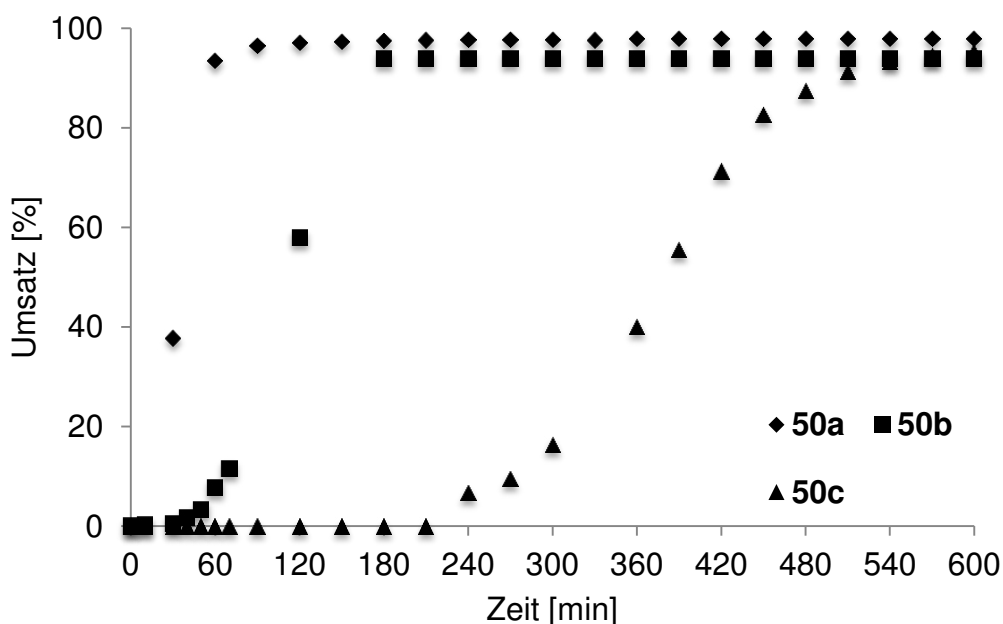
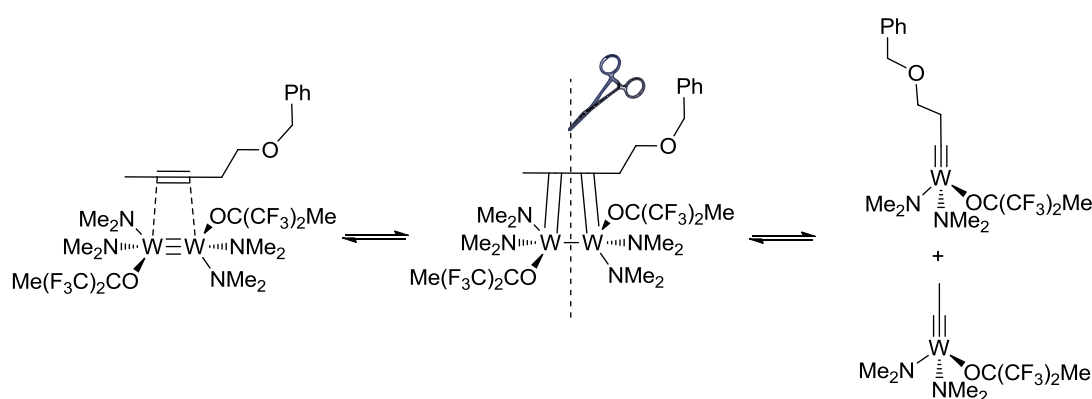


Abbildung 39. Umsatz-Zeit-Kurven der Metathesen von 3-Pentinylnbenzylether mit den Katalysatoren **50a** (◆), **50b** (■) und **50c** (▲).

Überraschenderweise scheint der Anstieg des Fluorierungsgrades die Dauer der Initiierung zu beeinflussen. Wie deutlich zu sehen ist, initiiert der trifluorierte Katalysator **50a** am schnellsten und erreicht nach bereits 2 Stunden einen Umsatz von über 97%. Hingegen ist für den hexafluorierten Komplex **50b** erst nach etwa 30 min ein Anstieg des Umsatzes bemerkbar, wobei dieser nach 3 h einen maximalen Umsatz von 94% erreicht. Die längste Initiierung liegt bei dem nonafluorierten Katalysator **50c** vor. Erst nach 3 h ist ein Umsatz des Substrates zu sehen. Dieser erreicht nach 10 Stunden einen Umsatz von 95%. Zwar war zu erwarten, dass die Initiierung durch die Spaltung der Diwolframverbindung länger als die monomeren Wolfram-Alkyldinkomplexe benötigt (siehe Schema 55), jedoch nicht die drastische Veränderung in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad.



Schema 55. Öffnung des Wolfram(III)-Dimers und Oxidation zu Wolfram(VI)-Alkyldinen.

Die Bildung der Alkyldine scheint ausgehend vom Komplex **50c** am längsten zu brauchen. Die langsame Initiierung hat wahrscheinlich sterische und elektronische Gründe. Das Wolframatom liegt in der dimeren Verbindung in der Oxidationsstufe +III vor. Dadurch ist das Metallatom, im Vergleich zu den Monowolfram-Verbindungen, weniger elektrophil und eine Umsetzung des Substrates verlangsamt. Die Nonafluoro-*tert*-butoxidliganden erhöhen zusätzlich mit den Amidoliganden die sterische Hinderung am Metallatom. Der anschließend gebildete Wolfram-Alkyldinkomplex scheint jedoch aktiv zu sein, da ab der Initiierung die niedrige Konzentration an aktivem Katalysator die vollständige Umsetzung des Substrates in 6 h erreicht wird. Aus diesem Zusammenhang ließe sich auch die schnelle Initiierung von **50a** erklären. Die Trifluoro-*tert*-butoxidliganden erzeugen eine geringere, sterische Hinderung am Metallatom. DFT-Berechnungen würden in diesem Zusammenhang mehr Aufschluss liefern und stehen noch aus.

Ergebnisse und Diskussion

Um zu überprüfen, ob die bimetallicen Komplexe keine Nebenreaktionen bilden, wurden GPC-Messungen der Reaktionslösungen nach der letzten Probeentnahme durchgeführt (siehe Abbildung 40). Diese zeigen bei allen drei Katalysen nach 2 h für **50a**, 3 h für **50b** und 10 h für **50c** ein Hauptsignal bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL. Dem Signal ist eine molare Masse von 280 Da zugeordnet, welches für das dimere Produkt steht. Die Bildung von polymerem Material kann somit ausgeschlossen werden.

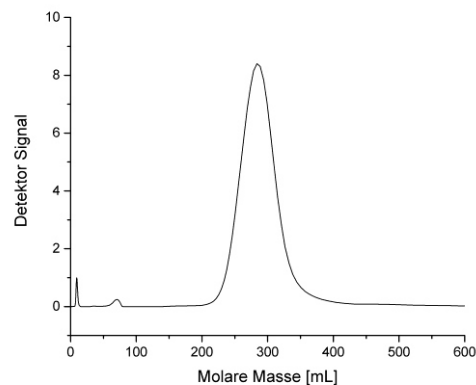
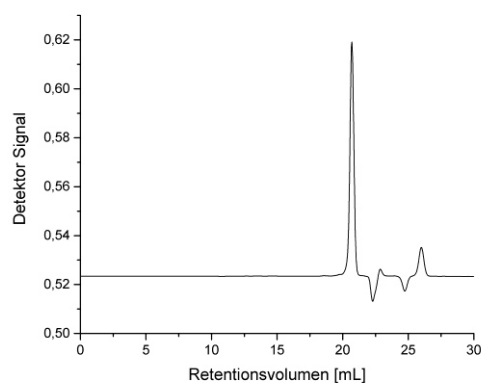
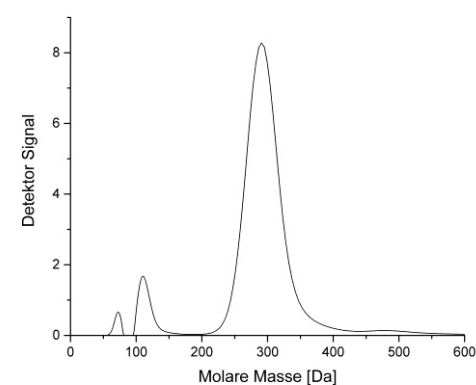
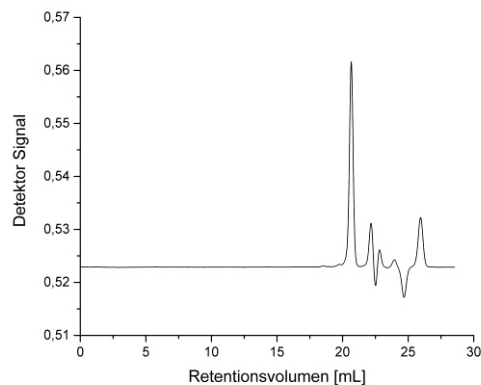
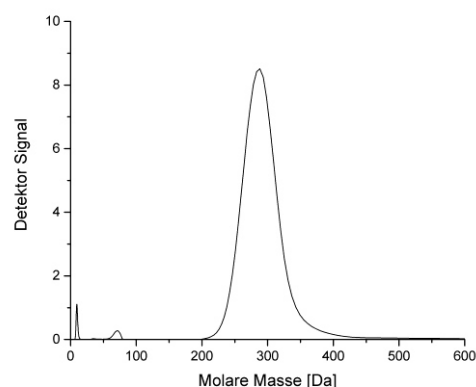
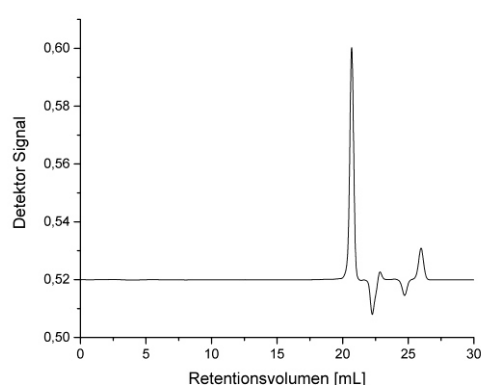


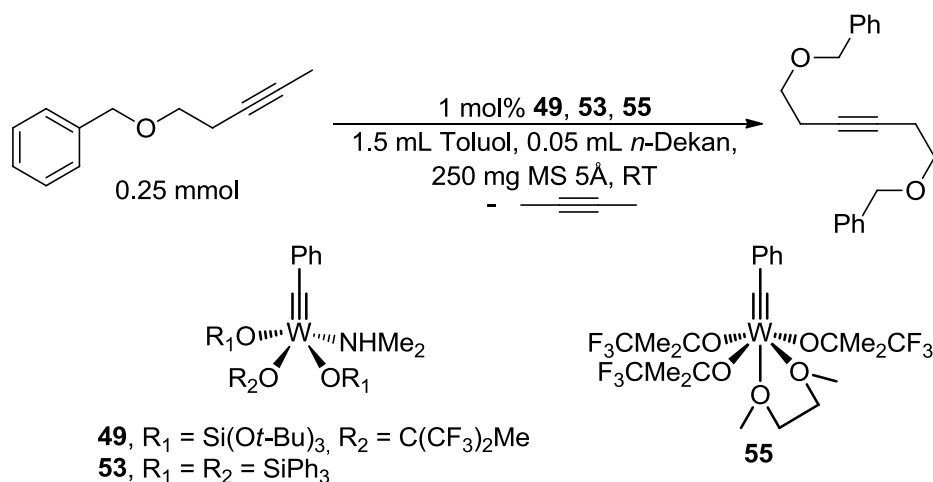
Abbildung 40. GPC Spuren nach Retentionsvolumen in mL (links) und Molarer Masse in Dalton (rechts), von der Metathese mit den Katalysatoren **50a** (oben), **50b** (mitte) und **50c** (unten).

Auch für die Metathesen mit den Katalysatoren **50a-c** werden die isolierten Ausbeuten bestimmt. Dazu wird der doppelte Ansatz der Standardreaktionen, entsprechend der Zeit für den maximal erreichten GC Umsatz, ohne Probeentnahme mit den Katalysatoren gerührt. Danach wurden die Reaktionen über ein wenig Celite und neutralem Aluminiumoxid filtriert und mehrmals mit Et₂O nachgewaschen. Die Produkte werden durch säulenchromatographische Trennung isoliert und die Masse der Produkte bestimmt. Die isolierten Ausbeuten betragen 95% (**50a**), 91% (**50b**) und 94% (**50c**) und stimmen mit den GC Umsätzen sehr gut überein. Das ¹H und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigen für die drei Reaktionen die Signale des dimeren Produktes und stützt die Ergebnisse aus der GC und der GPC.

2.10.4. Aktivitäten der Wolfram-Benzylidinkomplexe ohne „push-pull“-System

Die Verbindungen **49**, **53** und **55** beruhen nicht auf der Strategie der „push-pull“-Systeme, sondern tragen alle elektronenziehende Liganden. Die Aktivität in der Homodimerisierungsmetathese wird jedoch unter den gleichen Standardbedingungen untersucht, wie es für die „push-pull“-Systeme geschah (siehe Schema 56).

Die Umsatz-Zeit-Kurven, die nach der Metathese von 3-Pentinylnbenzylether mit den Katalysatoren **49**, **53** und **55** nach 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60 und 120 min erhalten werden, sind in der Abbildung 41 zusammengefasst.



Schema 56. Katalytische Studien der Katalysatoren **49**, **53** und **55** unter Standardbedingungen in der Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentynylbenzylether.

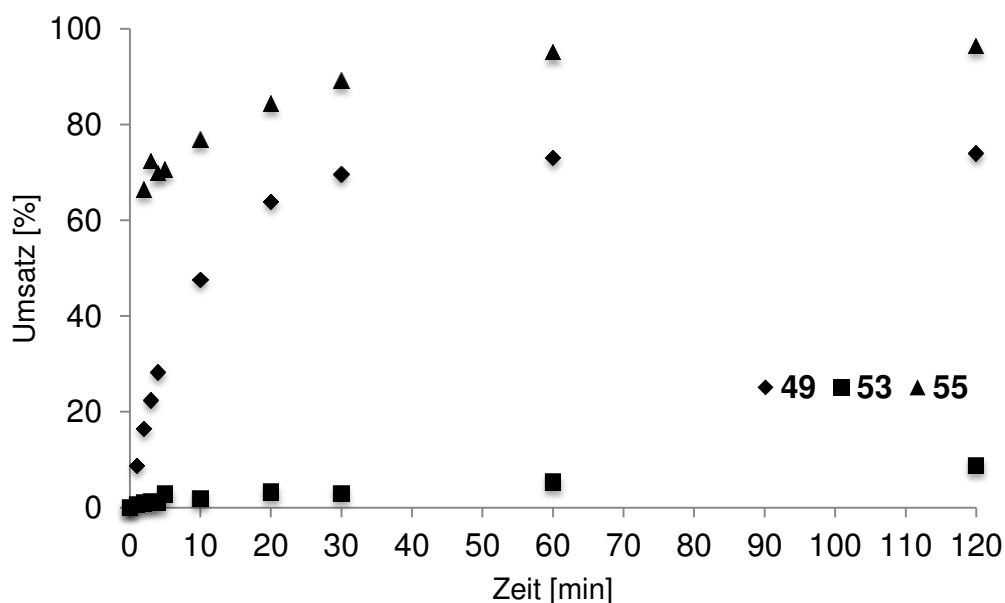


Abbildung 41. Umsatz-Zeit-Kurven der Metathesen von 3-Pentynylbenzylether mit den Katalysatoren **49** (♦), **53** (■) und **55** (▲).

Aus den Kurvenverläufen kann entnommen werden, dass der Katalysator **55** sehr aktiv ist. Auf Grund des koordinierenden DME wäre eine langsame Initiierung zu vermuten. Tatsächlich unterscheidet sie sich kaum von den Katalysatoren **46c** und **47** und verläuft unwesentlich langsamer. Der Katalysator **55** erreicht den höchsten Umsatz aus diesen Systemen hohen Umsatz von 97% in 2 h. Hingegen sinkt die Aktivität für den Katalysator **49** merklich durch die Substitution des verbliebenden Amidoliganden von Komplex **47**, wobei sich ein Höchstumsatz von 74% errechnen

lässt. Dies liegt vermutlich an einer erhöhten Barriere des Übergangs vom MCB über die [2+2]-Cycloreversion in das Wolframalkylidin und müsste unter Zuhilfenahme der theoretischen Chemie interpretiert werden. Die Vermutung liegt aber nahe, da für den inaktiven Komplex **38** durch DFT-Berechnungen eine Überstabilisierung des MCB-Intermediates begründet wurde. Besonders verwunderlich ist die geringe Aktivität des Katalysators **53**. Dieser erreicht nach 2 h nur einen Umsatz von 8%, der sich erst nach 3 Tagen auf etwa 50% erhöht und es zu einer Deaktivierung des Katalysators kommt. Im Vergleich zu dem Molybdänkomplex **41** von FÜRSTNER muss jedoch erwähnt werden, dass nur eine geringe Katalysatorbeladung von 1 mol%, gegenüber den bis zu 20 mol% genutzten Beladungen von FÜRSTNER verwendet wurden.^[82]

Um zu überprüfen, ob die Katalysatoren **49**, **53** und **55** keine Nebenreaktionen bilden, wurden GPC-Messungen der Reaktionslösungen nach der letzten Probeentnahme durchgeführt (siehe Abbildung 42). Die GPC-Messungen der Katalyse mit **49** zeigt zum einen ein Hauptsignal bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL an, welches wiederum dem dimeren Produkt mit 280 Da entspricht. Zum anderen kann aber auch ein erheblicher Teil des Substrates bei 22.5 mL mit einer Molaren Masse von 115 Da beobachtet werden. Dies ist jedoch im Einklang mit der GC Ausbeute von 74%. Des Weiteren scheint der Katalysator aber selektiv zu sein, da keine weiteren Nebenprodukte zu erkennen sind. Dies ändert sich aber für den Katalysator **53**. Das GPC-Signal zeigt neben dem gebildeten dimeren Produkt, bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL, auch einen erheblichen Anteil an polymerem Material. Das Polymer erscheint nach etwa 13 mL Retentionsvolumen und weist eine M_n von 7,1 kDa und eine PDI von 1.3 auf. Diese Tatsache macht den Komplex **53** ohne Optimierung bislang zu einem ungeeigneten Katalysator für die Alkinmetathese. Auch die Beigabe von $MnCl_2$ nach dem Versuchsprotokoll von FÜRSTNER führt durch die erhoffte Entfernung des Diemethylamins zu keiner Steigerung der Reaktivität und verhindert auch nicht die Bildung von Polymeren.^[68,82] Der GPC Verlauf für die Katalyse mit **55** zeigt eindeutig die Bildung des dimeren Produktes bei einem Retentionsvolumen von 20.5 mL an, wobei die kleine Schulter links des Volumenverlaufes in Abbildung 42 der Basislinie zuzuschreiben ist und nicht die Bildung von Oligomeren zeigt. Dies lässt sich mit der einfachen Tatsache erklären, dass die isolierte Ausbeute annähernd der GC Ausbeute entspricht und das 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur das dimere Produkt zeigen.

Ergebnisse und Diskussion

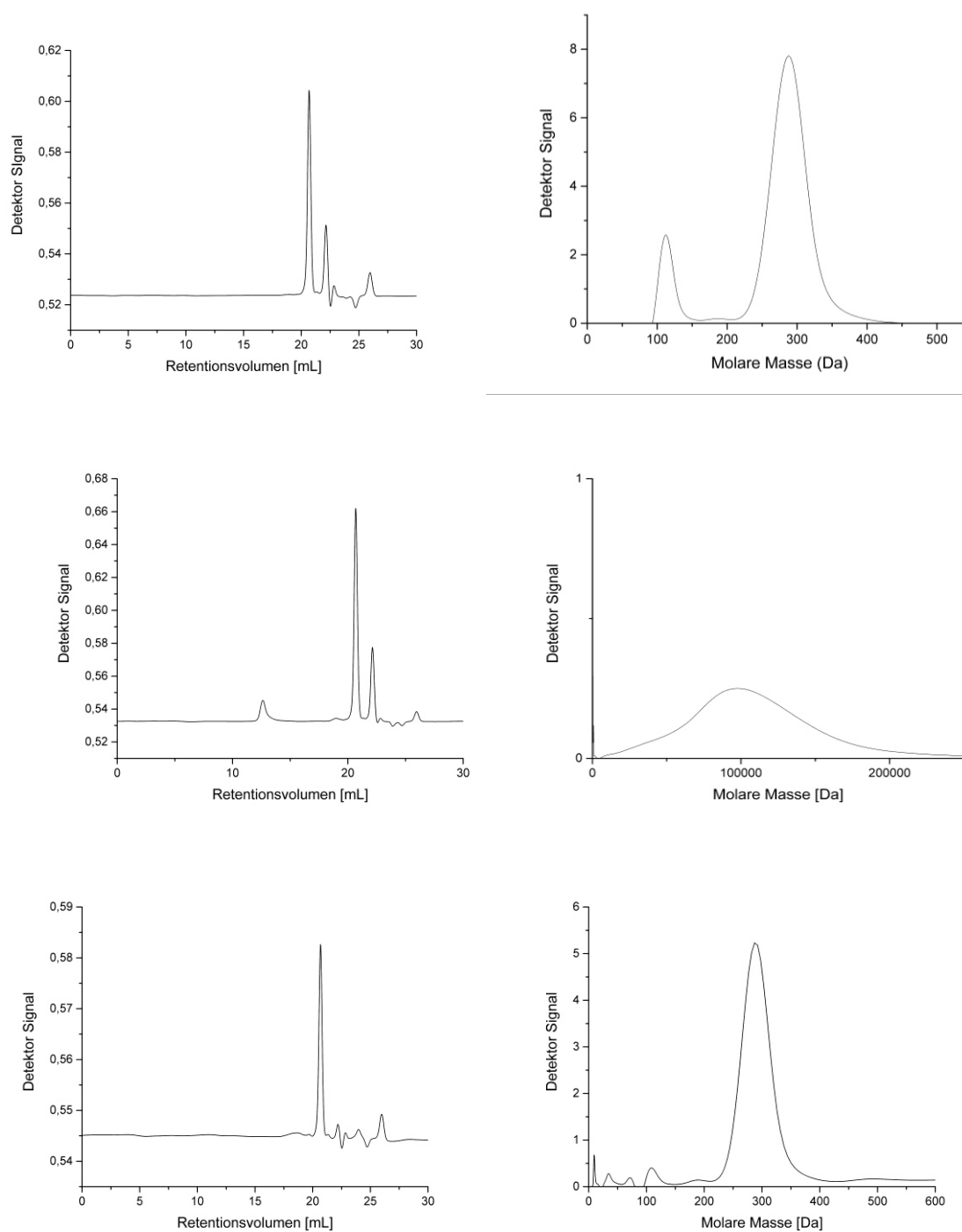
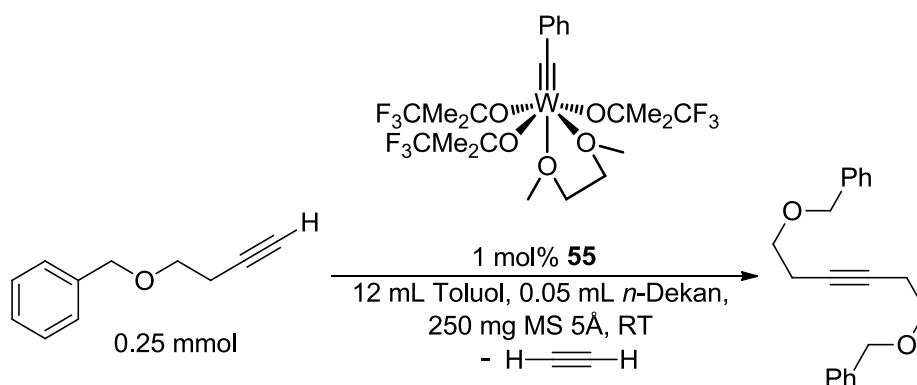


Abbildung 42. GPC Spuren nach Retentionsvolumen in mL (links) und Molarer Masse in Dalton (rechts), von der Metathese mit den Katalysatoren **49** (oben), **53** (mitte) und **55** (unten).

2.11. Terminale Homodimerisierungsmetathese von 3-Butinylbenzylether mit **55**

Durch eine routinemäßige Überprüfung aller Katalysatoren auf ihre Möglichkeit hin terminale Alkine in der Metathese umzusetzen, ergab sich, dass das 3-Butinylbenzylether nur mit dem Katalysator **55** in Toluol in einer Gleichgewichtsreaktion zu dem dimeren Produkt reagiert. Um die katalytische Aktivität von **55** gegenüber dem terminalen Alkin zu beweisen, wird der Katalysator mit dem 3-Butinylbenzylether unter den Standardbedingungen des Arbeitskreises Tamm umgesetzt.^[74,75] Diese Standardbedingungen sind aus Schema 57 abzulesen und beinhalten die Reaktion von 1 mol% Katalysator mit 0.25 mmol Substrat in 12 mL Toluol, 250 mg MS 5Å und 0.05 mL *n*-Dekan. Die zeitliche Entnahme der Proben ist identisch mit denen aus der internen Alkinmetathese und erfolgt über zwei Stunden. Die GC Daten ergeben eine Umsatz-Zeit-Kurve, die in Abbildung 43 zu sehen und im Vergleich zu dem sehr aktiven terminalen Alkinmetathese Katalysator **30b** dargestellt ist.^[74]



Schema 57. Katalytische Studie des Katalysators **55** unter Standardbedingungen in der terminalen Homodimerisierungsmetathese mit 3-Butinylbenzylether.

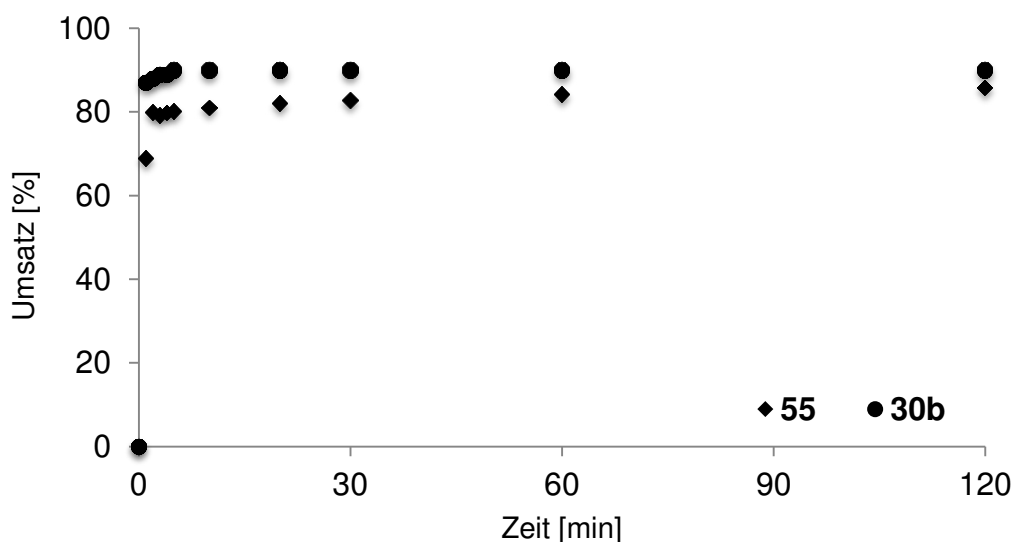


Abbildung 43. Umsatz-Zeit-Kurven der Metathesen von 3-Butinylbenzylether mit den Katalysatoren **55** (◆) und dem Literatur bekannten Katalysator **30b** (●).^[74]

Wie der Umsatz-Zeit-Kurve zu entnehmen ist, initiiert der Katalysator **55** sehr schnell. Im Vergleich zu der internen Metathese von **55** erfolgt diese sogar deutlich schneller. Der gesamte Kurvenverlauf ähnelt sehr dem Tris(hexafluoro-*tert*-butoxy)molybdän-Mesitylidinkomplex **30b**, wobei ein etwas geringerer, maximaler Umsatz von 86%, statt 90% erreicht wird. Dies ist an sich sehr bemerkenswert, da momentan noch keine Wolfram-Alkyldinkomplexe bekannt sind, die effektiv terminale Alkine umsetzen. Anscheinend verhindern die Trifluoro-*tert*-butoxidliganden die Deprotonierung des in β -Position stehenden Protons und somit die Bildung eines Deprotio-MCB-Intermediates. Dieses Verhalten wurde auch schon für den Katalysator **30b** angenommen.

Um zu klären, ob tatsächlich das dimere Produkt und nicht Polymere entstehen, soll zunächst das Substrat gaschromatographisch untersucht werden, um eine Referenzmessung zu erhalten (siehe Abbildung 44). Die Referenzmessung zeigt das Substrat bei einem Retentionsvolumen von 21.5 mL, welches eine Molare Masse von 150 Da aufweist. Das Produkt ist identisch mit dem der internen Homodimerisierungsmetathese von 3-Pentinylbenzylether und bedarf deshalb keiner erneuten Charakterisierung. Das dazugehörige GPC-Diagramm kann der Abbildung 33 entnommen werden.

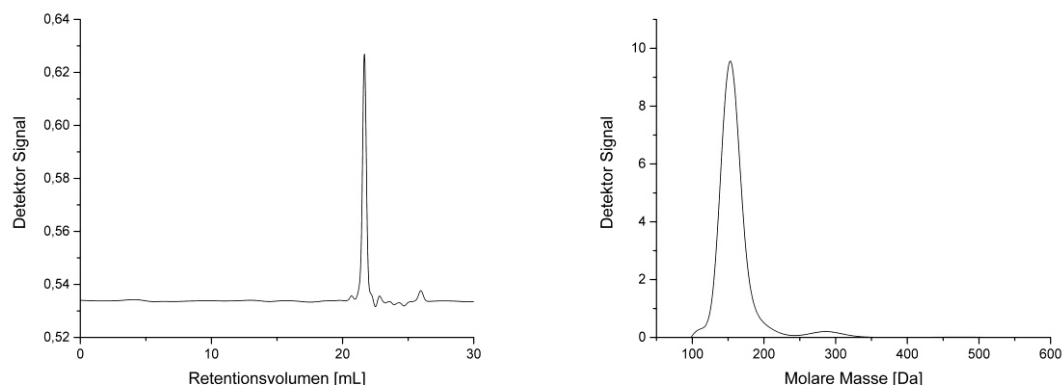


Abbildung 44. GPC Spur des Substrates 3-Butinylbenzylethers nach Retentionsvolumen in mL (links) und nach Molarer Masse in Dalton (rechts).

Die GPC-Messung der Metathesenreaktion nach 2 h ist in Abbildung 45 zu sehen und weist bei einem Retentionsvolumen von 20,5 mL ein Hauptsignal auf, das dem dimeren Produkt mit der molaren Masse von 280 Dalton entspricht.

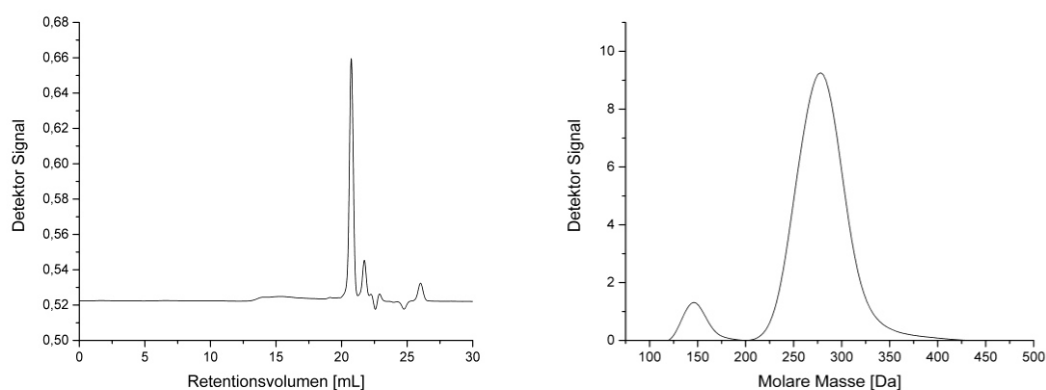
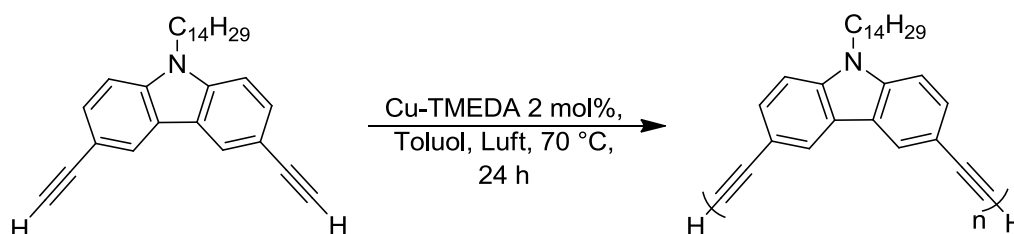


Abbildung 45. GPC Spuren nach Retentionsvolumen in mL (links) und Molarer Masse in Dalton (rechts), von der terminalen Metathese mit dem Katalysator **55**.

Daneben ist bei einem Retentionsvolumen von 13,0 mL eine Anomalie in der Basislinie zu erkennen. Bei näherer Betrachtung lässt sich dieser Bereich bereits in dem Substrat erkennen und deutet auf eine Verunreinigung, nicht jedoch auf eine Polymerbildung hin. Auch die isolierte Ausbeute des dimeren Produktes von 83% spricht gegen die Polymerisierung, wobei der Restanteil laut der GPC-Daten mit einem Retentionsvolumen von 21,5 mL das Substrat ist. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale des dimeren Produktes und bestätigen die Ergebnisse der GC- und GPC-Messungen.

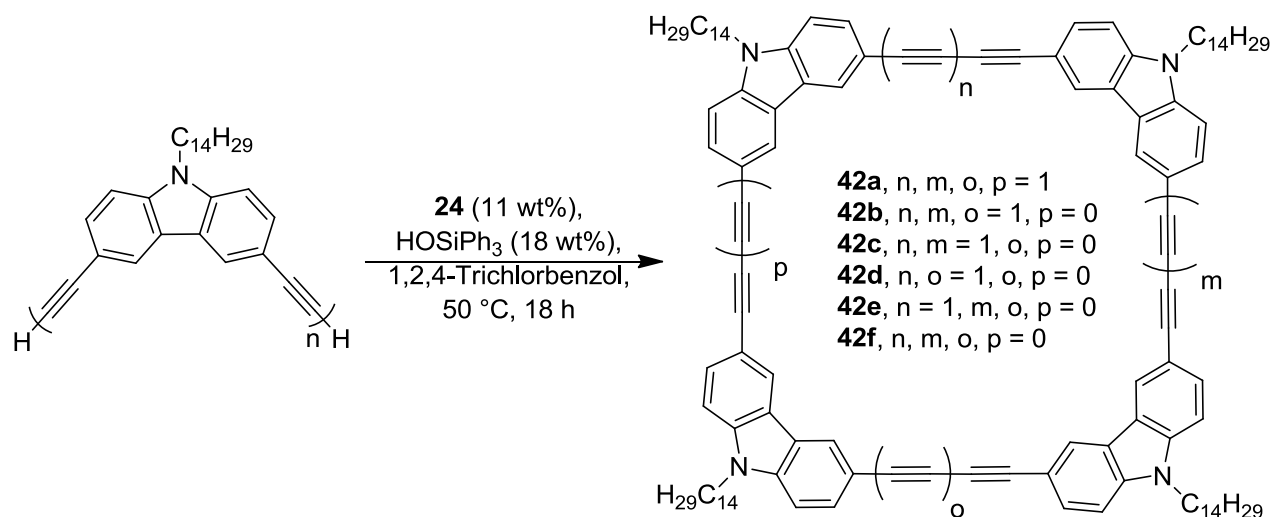
2.12. Depolymerisationsmetathese von butadiinverbrücktem Polycarbazol

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung neuer Anwendungsbereiche für den Tris(*tert*-butoxy)siloxid-basierten Katalysator **29a**. Dieser ist in der Lage konjugierte Diene in einer Metathese selektiv umzusetzen und konnte im Arbeitskreis TAMM bereits an einigen Beispielen der ACM und RCAM gezeigt werden.^[70,71,73] Um den Komplex **29a** hinsichtlich seiner Selektivität in der Diinmetathese weiter zu untersuchen, wird eine Depolymerisation durch die Metathese von Polyalkinen nach GROSS und MOORE herangezogen.^[72] Die Möglichkeit, terminale Alkine mit Kupfer zu Diinen zu koppeln, führt zu einem sehr interessanten, einfachen und atomökonomischen Zugang zu diinverbrückten Polymeren (siehe Schema 58).



Schema 58. Kupfer gekuppelte Polymerisation von Carbazol.

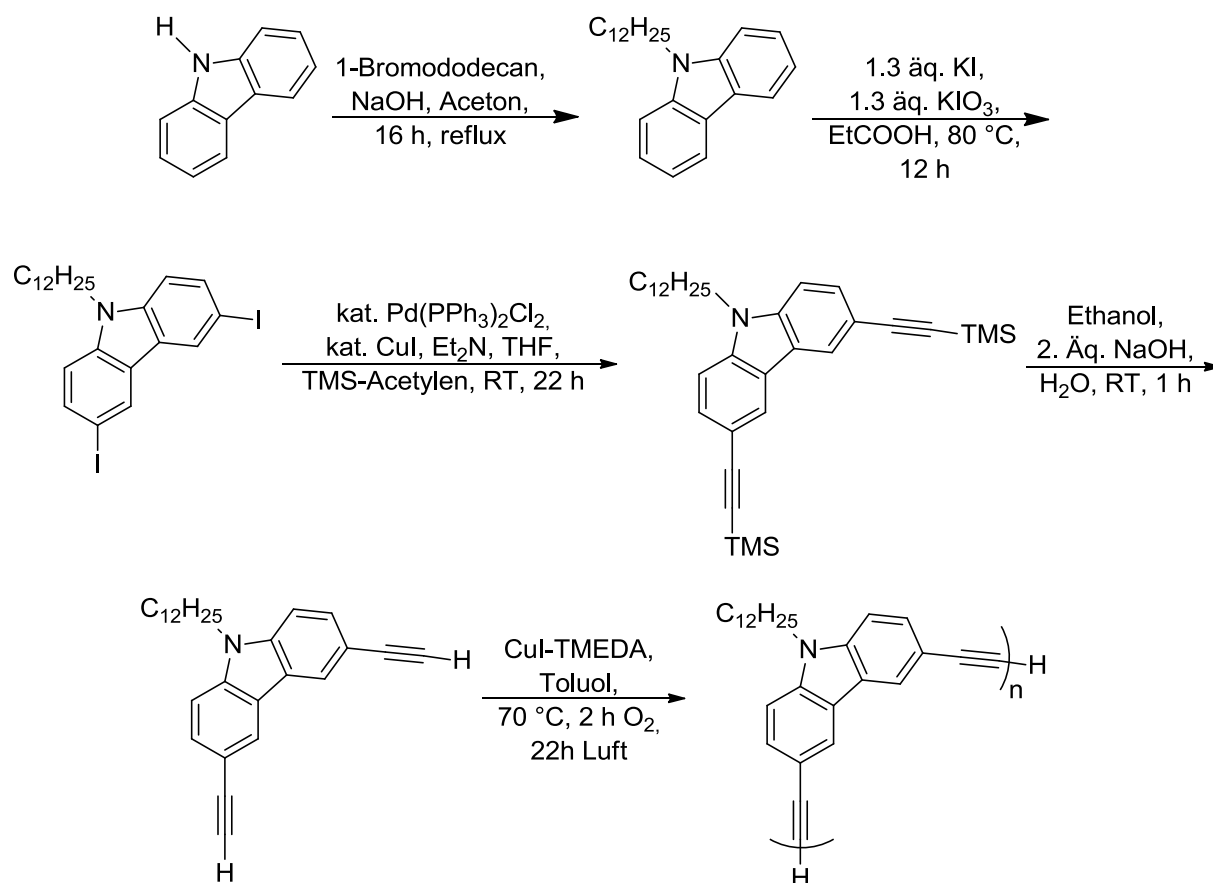
Ein auf diese Weise hergestelltes Polycarbazol konnte bereits mithilfe eines auf Amido-basierten Molybdän-Alkylidinkomplexes **24** erfolgreich von MOORE et al. depolymerisiert werden. Dieser Vorgang erwies sich als sehr effizient und führte nach 24 h nahezu ausschließlich zur Bildung cyclischer Tetramere (siehe Schema 59). Der Grund für die hauptsächliche Reorganisierung zu geordneten, supramolekularen Nanostrukturen liegt in der aromatischen Wechselwirkung der Carbazole untereinander.



Schema 59. Depolymerisation von Polycarbazol mit **24** und HOSiPh_3 .

Zwar gelang MOORE et al. die Depolymerisation zu cyclischen Tetrameren, das von ihnen verwendete Katalysatorsystem führt jedoch zu einer unselektiven Metathese der Diinbrücken. Schlussendlich liegt das cyclische Tetramer mit unterschiedlich langen Kohlenstoff-Kohlenstoffbrückenbindungen vor. Diese reichen von einem rein ethinylverbrückten Tetramer (**42f**) bis hin zu dem vollständig Buta-1,3-diinverbrückten Tetramer (**42a**).^[72]

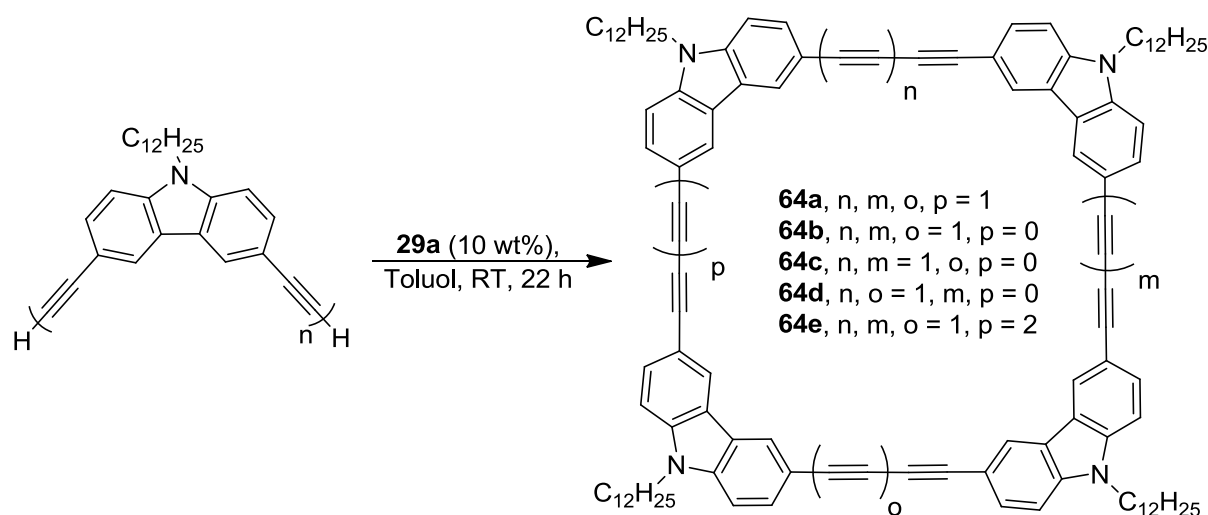
Um den Katalysator **29a** auf die Depolymerisationsmetathese anwenden zu können, muss zuerst ein geeignetes Polycarbazol hergestellt werden. Dieses lässt sich ausgehend vom Carbazol in fünf Stufen synthetisieren und unterscheidet sich in dieser vorliegenden Arbeit im Vergleich zu dem System von Moore nur in der Wahl des aliphatischen Dodecylrestes am Stickstoff des Carbazols (siehe Schema 60).



Schema 60. Syntheseweg von Carbazol zu Polycarbazol nach angepassten Reaktionsbedingungen.^[72,105-107,109-111]

Das resultierende Polymer lässt sich anhand einer GPC-Analyse charakterisieren und weist eine M_n von 27 kDa und eine PDI von 1.7 auf (siehe Tabelle 1).

Da die Selektivität des Komplexes **29a** gegenüber Diinen bereits in einigen katalytischen Studien der Kreuz-, Homo- und Ringschlussmetathese bestätigt wurde, sollte eine Umsetzung des Polymers mit diesem Komplex zu weniger disproportionierungsdefekten Brücken und ausschließlich zu Diineinheiten führen. Dazu wird das Polymer in Toluol vorgelegt, mit 10 wt% an Katalysator versetzt und 22 h bei RT gerührt (siehe Schema 61).



Schema 61. Depolymerisation von Polycarbazol mit **29a** zu cyclischen Tetrameren nach MOORE.^[72]

Nach dem die Reaktionslösung mit Aluminiumoxid vom Katalysator getrennt wird, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Danach wird der Rückstand anhand der GPC analysiert und weist eine zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekülmasse (M_n , M_w) von 2.5 kDa und einen Polydispersitätsindex (PDI oder M_w/M_n) von 1.0 auf (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Gel Permeation Chromatographische Daten des Monomers, Polymers und Tetramers. Kalibriert mit Polystyrol Standard.

Eintrag		M_n (kDa)	M_w (kDa)	PDI	P_n
I	Monomer	0.55	0.55	1.0	
II	Polymer	27.9	47.8	1.7	51
III	Tetramer	2.5	2.5	1.0	

Der Eintrag I der Tabelle 1 ist die monomere Einheit des Polycarbazols und wird als Referenz genutzt. Obwohl die tatsächliche molare Masse des Monomers 383.6 g/mol beträgt, wird sie auf Grund der Polystyrolkalibrierung der GPC, mit einer M_n und M_w von 550 Da angegeben. Die Polydispersität, die ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung ist, beträgt 1.0. Nach der kupfergekuppelten Polymerisation des Monomers entsteht ein Polymer mit breiter Molmassenverteilung und einer Polydispersität von 1.7. Die M_n beträgt 27900 Da, was dividiert durch die molare Masse des de-

tektierten Monomers von 550 Da einen Polymerisationsgrad (P_n) von 51 ergibt. Damit sind im Mittel 51 Monomere in der Kette verknüpft. Der Eintrag III zeigt das Depolymerisationsprodukt, mit einer M_n und M_w von 2500 Da und einem PDI von 1.0. Der Polymerisationsgrad beträgt 4.5 und liegt somit zwischen den linearen und cyclischen Tetra- und Pentameren. Werden Polymer- und Depolymerisationsprodukt verglichen, wird eine nahezu vollständige Umsetzung zu dieser oligomeren Einheit im GPC Verlauf sichtbar (siehe Abbildung 46).

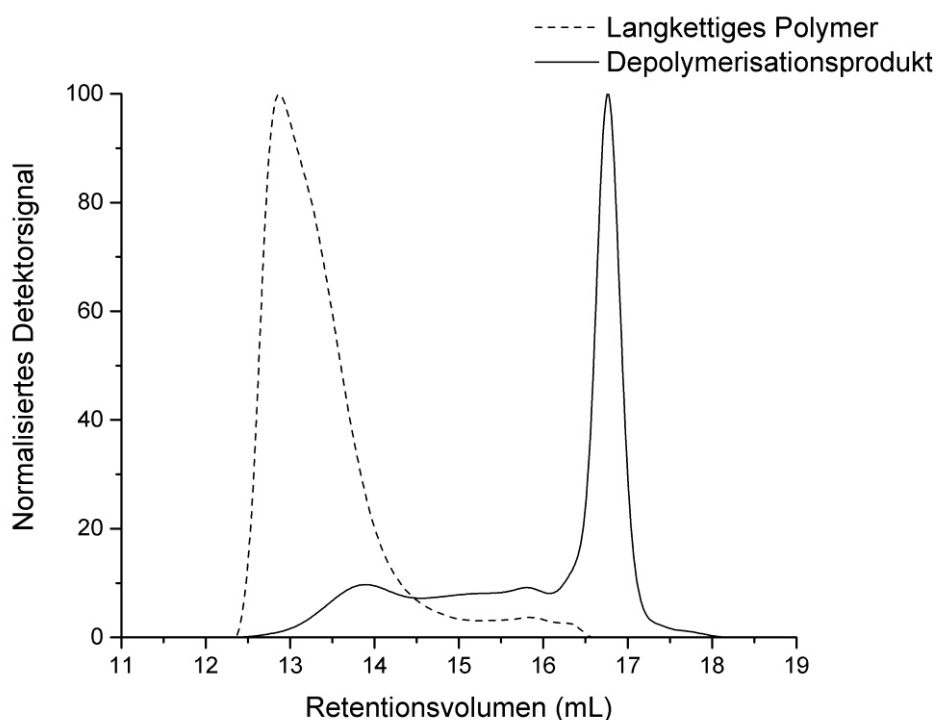


Abbildung 46. GPC Spur der Depolymerisation des langkettigen Polycarbazols.

Die GPC-Daten liefern jedoch keinen Aufschluss über die Struktur des Oligomers oder die Beschaffenheit der Alkinbrücken. Da die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren keinen Aufschluss über die Kettenlänge liefern, wird die Analyse über eine MALDI-TOF Messung mit Massenspektrometer herangezogen. Das Spektrum zeigt eindeutig die Bildung des cyclischen Tetrameres **64a** bei 1524.941 m/z an. Zudem wird die Bildung von geringen Mengen an Nebenprodukt oder Zersetzungsprodukt bei 1714.996 m/z sichtbar (siehe Abbildung 47).

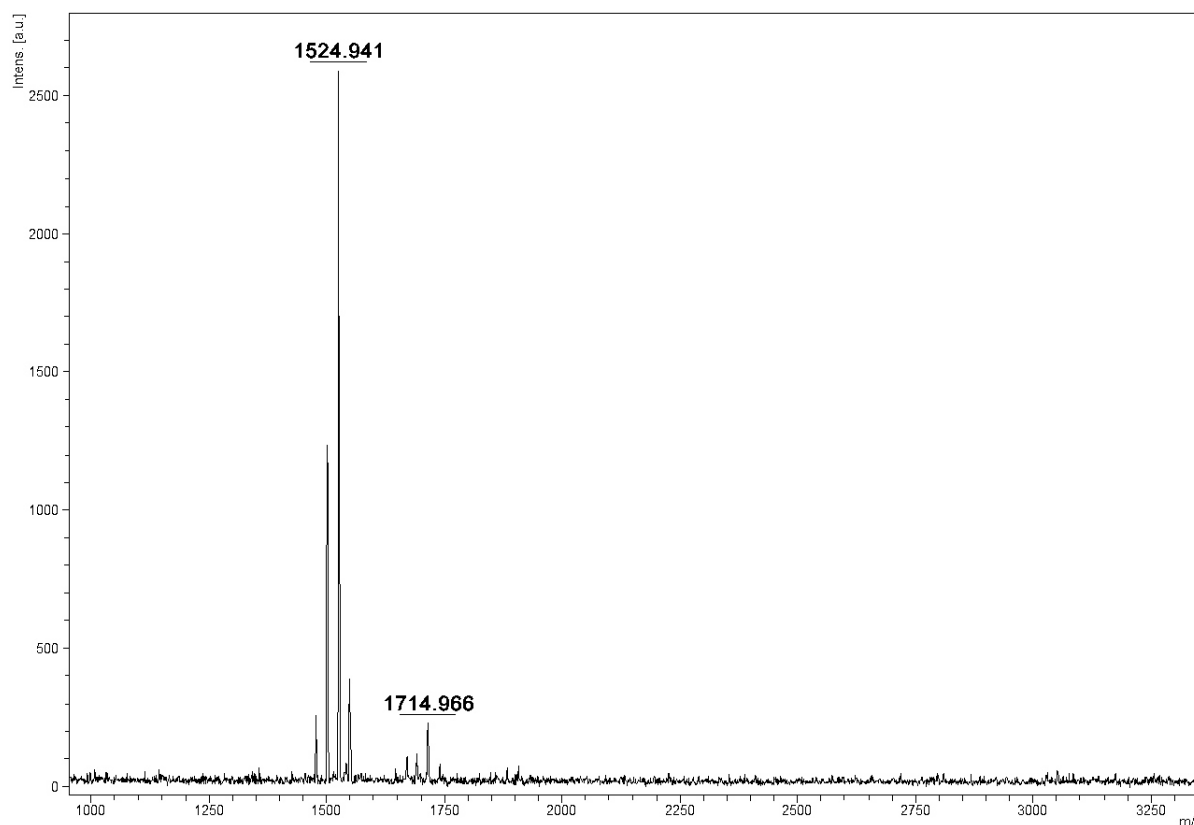


Abbildung 47. MALDI-TOF Spur der Depolymerisation von langkettigem Polycarbazol nach 22 h.

Bei näherer Betrachtung des Tetramers wird sichtbar, dass bei einer Reaktionszeit von 22 h ebenfalls Defekte in den Brücken entstehen (siehe Abbildung 48). Aus dem Spektrum können Massen von 1476.937, 1500.941, 1524.941 und 1548.936 m/z entnommen werden. Dabei entspricht die Masse von 1524.941 m/z dem cyclischen Tetramer **64a**, wohingegen die von 1500.941 m/z für eine defekte Stelle und somit **64b** steht. Der Masse von 1476.937 m/z entsprechen die cyclischen Tetramere **64c** und **64d**, mit jeweils zwei defekten Stellen. Interessanterweise kann bei 1548.936 m/z ein weiterer Defekt zugeordnet werden, der nicht einer Ethinylbrücke, sondern einer Hexa-1,3,5-triineinheit und somit **64e** entspricht.

Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da bei längeren Reaktionszeiten in der Kreuz- und Homo-Diinmetathese ebenfalls die Bildung von Monoalkinen und Triinen beobachtbar ist.

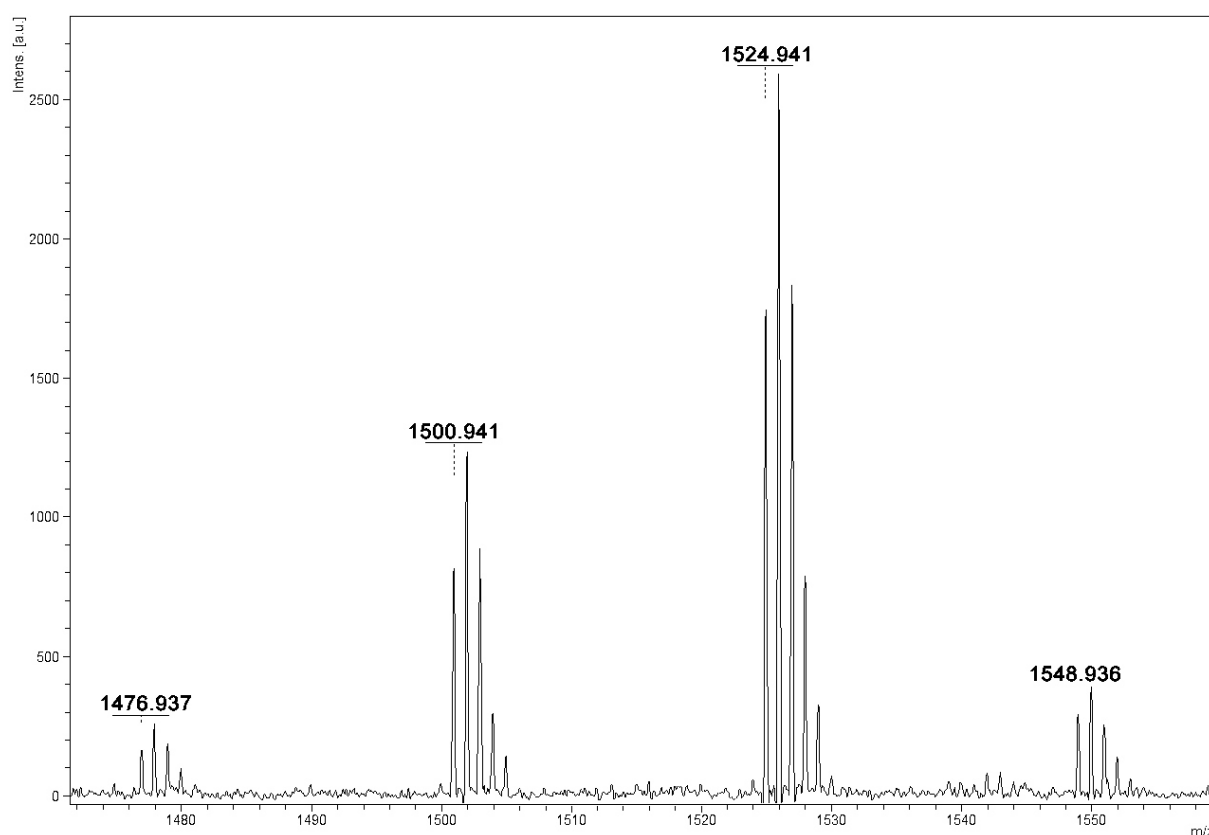


Abbildung 48. Ausschnitt des cyclischen Tetrameres aus Abbildung 47.

Die Bildung von Monoalkin und Triin scheint demnach Abhängig von der Reaktionszeit zu sein. Demnach sollten weniger Disproportionierungsdefekte bei kurzen Reaktionszeiten entstehen. Aus diesem Grund werden in einem weiteren Versuch mit voranschreitender Reaktionszeit Proben entnommen, um diese in der GPC zu untersuchen. Zusätzlich wird das Polymer verändert, da das langkettige Polycarbazol nur in geringen Ausbeuten erhalten werden kann und damit die atomökonomische Effizienz stark vermindert ist. Zu diesem Zweck wird dieses nur einmal ausgefällt, um kurze Oligomere zu entfernen. Das Resultat ist ein Polymer in guter Ausbeute, mit einer durchschnittlich hohen Anzahl an kurzen Ketten. Dies spiegelt sich in der Messung mittels GPC durch eine M_n von 12 kDa und einem PDI von 1.8 wider (siehe Abbildung 49).

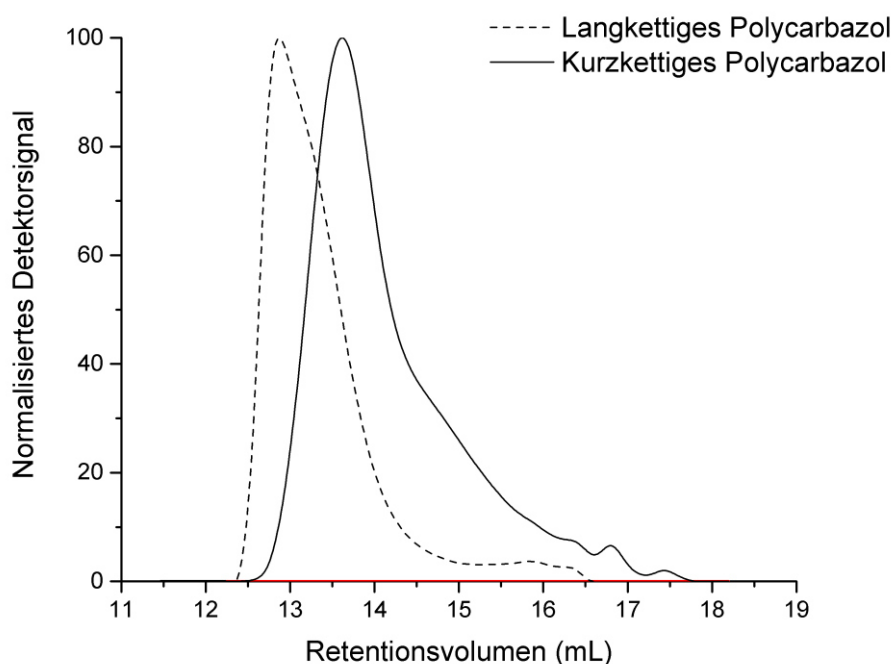


Abbildung 49. GPC-Kurven des kurzkettingen Polycarbazol im Vergleich zu dem langkettingen Polycarbazol.

Das Experiment verläuft unter den gleichen Bedingungen, wie das Experiment zuvor. Die erste Probe ist die bei t_0 und $Kat_{0wt\%}$ und dient zum Vergleich des Reaktionsverlaufes. Anschließend werden 10 wt% an Katalysator zugeführt und die nächste Probe nach einer Reaktionszeit von 30 und 50 min entnommen. Die GPC Analyse zeigt, dass die Probe nach 30 min eine deutliche Verschiebung der Kurve zu längeren Retentionsvolumen hervorruft, welches die Existenz kurzkettinger Polymere bzw. Oligomere zeigt (siehe Abbildung 50). Überraschenderweise bleibt die Kurve nach 50 min unverändert. Dies kann durch eine sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit bei der ablaufenden Depolymerisation verursacht werden. Wahrscheinlicher ist jedoch die Deaktivierung des Katalysators durch die verbleibenden terminalen Alkine, die im Verhältnis zu dem langkettingen Polymer in größerer Anzahl vorhanden sind.

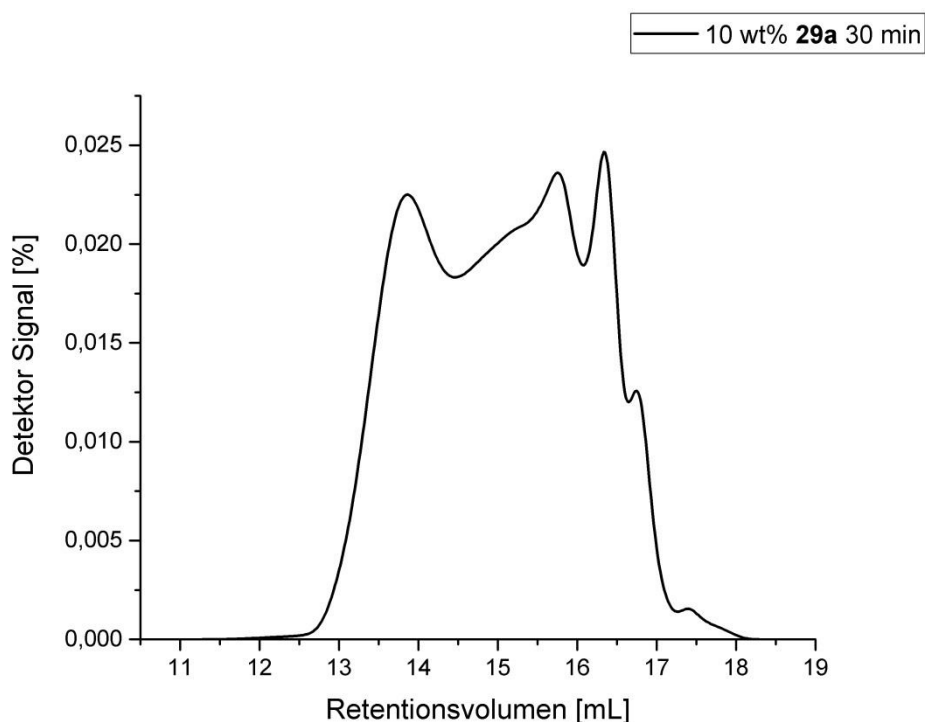


Abbildung 50. Depolymerisation von kurzkettigem Polycarbazol mit 10 wt% **29a** nach 30 min.

Aus diesem Grund wird das Experiment weiter modifiziert: Nach bestimmten Zeitintervallen werden nun nicht nur Proben entnommen, sondern auch zusätzlich eine definierte Menge an Katalysator hinzugegeben. Dies ermöglicht die Verfolgung der Depolymerisation in Abhängigkeit der Zeit und der Katalysatorbeladung. Begonnen wird die Katalyse wie zuvor mit 10 wt% an **29a**. Nach 30 min werden weitere 5 wt% des Katalysators hinzugegeben und insgesamt 90 min gerührt, wobei drei Proben nach 30, 50 und 90 min entnommen werden. Dann werden weitere 5 wt% an Katalysator hinzugegeben und die Reaktion weitere 60 min gerührt, wobei etwas Reaktionslösung nach 30 und 60 min entnommen werden. Die mittels GPC erhaltenen Werte werden in Tabelle 2 zusammengefasst. Daraus ist zu entnehmen, dass eine deutliche Abnahme der Kettenlänge nach jeder Zugabe von 5 wt% an Katalysator stattfindet.

Tabelle 2. Gel Permeation Chromatographische Daten des Zeitversuchs. Kalibriert mit Polystyrol Standard.

Eintrag	Kat. (wt%)	Zeit (min)	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PDI	P_n
1 ^a	0	0	12.0	21.4	1.8	22
2	10	30	5.9	11.5	1.9	11
3	15	60	4.4	8.5	1.9	8
4	15	80	4.1	7.9	1.9	7
5	15	120	4.2	8.6	2	8
6	20	150	3.4	6.4	1.9	6
7	20	180	3.4	6.6	1.9	6

^a Kurzkettiges Polycarbazol

Der Eintrag 1 ist den GPC Daten des kurzkettigen Polycarbazols zuzuordnen. Mit einer M_n von 12000 und einer M_w von 21400 Da ist die Molmassenverteilung mit einem PDI von 1.8 breiter, als beim langkettigen Polycarbazol. Der kleinere Wert von M_n führt zu einem mittleren Polymerisationsgrad von 22 monomeren Einheiten, was weniger als die Hälfte des langkettigen Polycarbazol, mit 51 Einheiten entspricht. Nach Zugabe von 10 wt% an Katalysator ist bereits nach 30 min eine deutliche Abnahme der M_n , mit 5900 Da und M_w , mit 11500 Da, um knapp die Hälfte zu erkennen. Auch der Polymerisationsgrad sinkt um die Hälfte auf 11 monomere Einheiten. Das Verkürzen der Kettenlängen spricht für die Depolymerisation des Polymers durch den Katalysator. Jedoch sinkt die PDI nicht sondern steigt auf 1.9. Dies beschreibt, dass nach den 30 min nicht selektiv eine Verbindung entsteht, sondern die Depolymerisation schrittweise das Polycarbazol in immer kleinere Ketten oder cyclische Verbindungen umsetzt. Der Eintrag 3 steht für die Zugabe von zusätzlichen 5 wt% an **29a**, die nach einer Gesamtreaktionszeit von 60 min zu einer weiteren Abnahme von M_n und M_w führt und im Einklang mit der erwarteten Depolymerisation der Polymerketten ist. Der Polymerisationsgrad beträgt jetzt nur noch 8 und reduziert sich nach 80 min (Eintrag 4) und 120 min (Eintrag 5) nicht weiter. Erst der Zusatz von weiteren 5 wt%

an Katalysator führt, wie im Eintrag 6 gezeigt, zu einer Reduktion des M_n auf 3400 Da und M_w auf 6400 Da. Der Polymerisationsgrad sinkt auf 6 monomere Einheiten, aber der PDI bleibt bei 1.9. Der Eintrag 7 zeigt ähnliche GPC Daten, die auf die Deaktivierung des Katalysators schließen lassen. Da der PDI aller Einträge nahezu gleich bleibt, lässt sich nur anhand der Daten kein Rückschluss auf die Bildung cyclischer Tetramere schließen. In Abbildung 51 sind daher die Kurvenverläufe der GPC-Messung zu sehen.

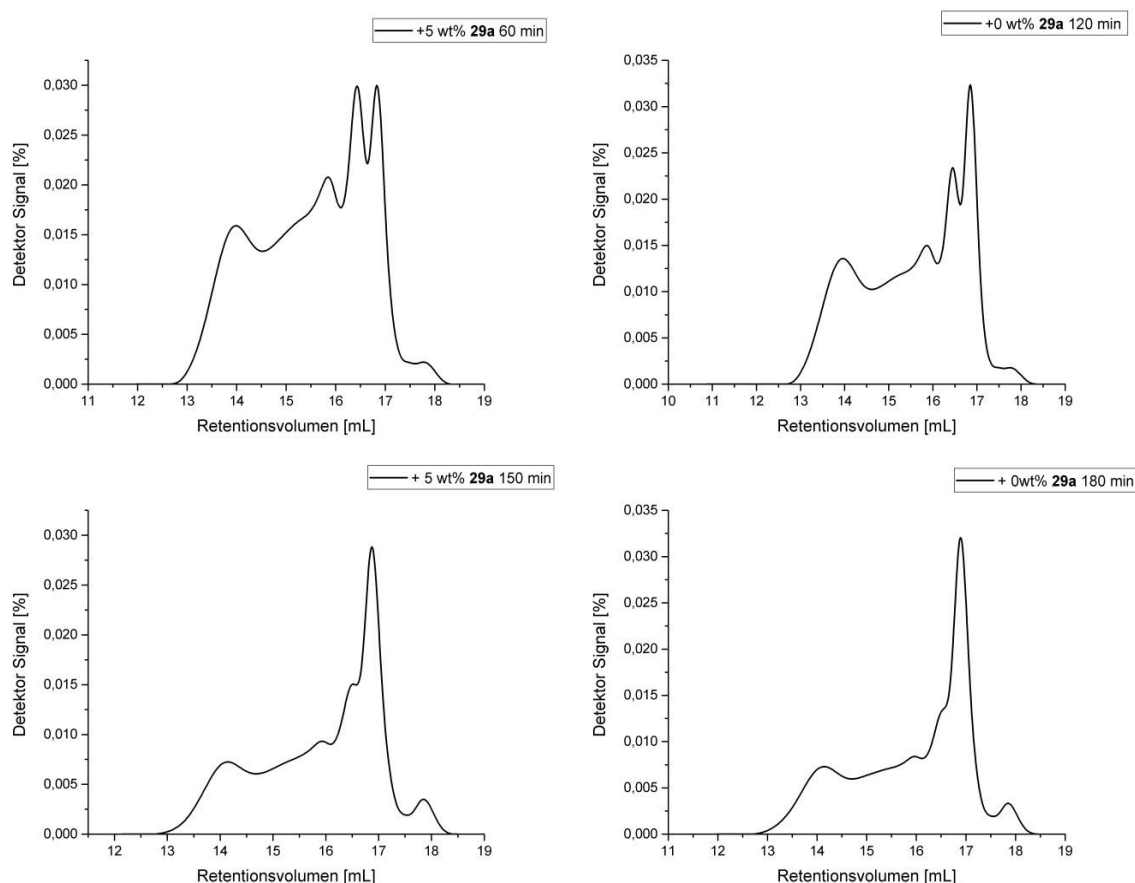


Abbildung 51. GPC Kurven der entnommenen Proben, nach zusätzlicher Zugabe von **29a** und nach Gesamtreaktionszeit.

Bei näherer Betrachtung der GPC Kurven zeichnen sich bei t_{60} und $Kat_{15wt\%}$ vier Maxima, mit einem Retentionsvolumen von 14.0, 15.8, 16.4 und 16.8 mL ab. Wie bereits aus der MALDI-TOF Messung ersichtlich wurde, handelt es sich bei dem Signal, mit einem Retentionsvolumen von 16.8 mL um das cyclische Tetramer mit einer Masse von 2368 Da. Das Signal bei 16.4 mL weist eine Masse von 3024 Da auf, welches auf ein Pentamer schließen lassen könnte. Die beiden anderen Signale, bei 15.8 mL mit 4390 Da, und 14.0 mL mit 16488 Da, sind höheren Oligomeren zuzuordnen. Wie

weiter mit t_{120} und $Kat_{15wt\%}$, zu erkennen ist, werden die Signale bei 14.0, 15.8 und 16.4 mL deutlich kleiner, wobei das Signal bei 16.8 mL zunimmt. Dieser Trend ist auch bei t_{150} und t_{180} , für $Kat_{20wt\%}$ zu erkennen. Es findet laut den GPC Diagrammen eine Verschiebung von kurzkettigen Polycarbazolen zu Oligomeren statt. Die GPC Diagramme zeigen, dass das Signal bei 16.8 mL mit 2500 Da im Vergleich zu den restlichen Oligomeren mit zunehmender Zeit deutlich größer wird. Wie bereits aus dem Langzeitversuch mit dem langkettigen Polycarbazol ersichtlich ist, liegt das Signal für das cyclische Tetramer ebenfalls bei 16.8 mL und besitzt eine Masse von 2500 Da. Um genau zu zeigen, dass es sich bei dem GPC Signal mit 16.8 mL ebenfalls um das cyclische Tetramer handelt und welche weiteren Verbindungen vorliegen, wird eine MALDI-TOF Messung durchgeführt.

Dazu wird die Reaktionsmischung nach den 180 min aufgearbeitet und für die Messung vorbereitet. Im Diagramm der Abbildung 52 sind drei Hauptsignale zu sehen. Das erste Signal, mit 1500.9 m/z , lässt sich dem cyclischen Tetramer (**65b**) mit einer defekten Brücke zuweisen, wohingegen das Signal mit 1524.9 m/z dem vollständig diinverbrückten Tetramer **65a** zuzuordnen ist. Dem Signal aus der GPC-Messung bei 16.4 mL kann, mit der Masse von 1906.2 m/z , das cyclische Pentamer **66a** zugeordnet werden. Dieses hat, nach der Masse zu urteilen, ebenfalls vollständig diinverbrückte Carbazole. Wird der Bereich um das Pentamersignal vergrößert, lässt sich ein weiteres Signal mit 1881.0 m/z ausmachen (Abbildung 52). Im Vergleich zum Signal bei 1906.2 m/z , handelt es sich dabei um ein cyclisches Pentamer mit einer fehlenden C_2 -Einheit (**66b**).

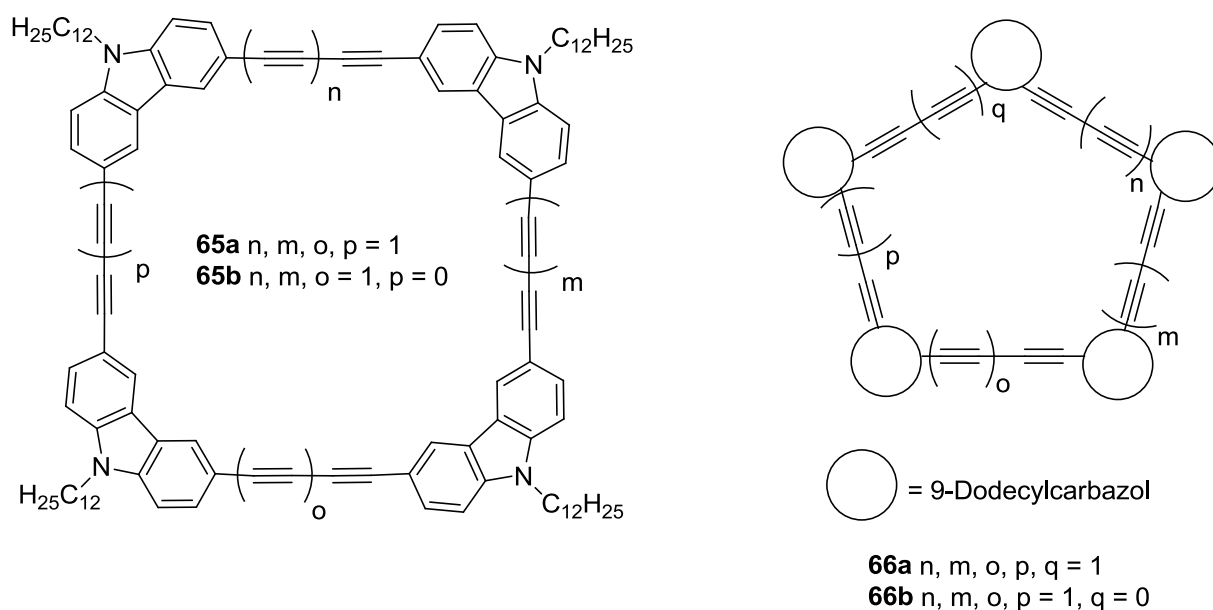
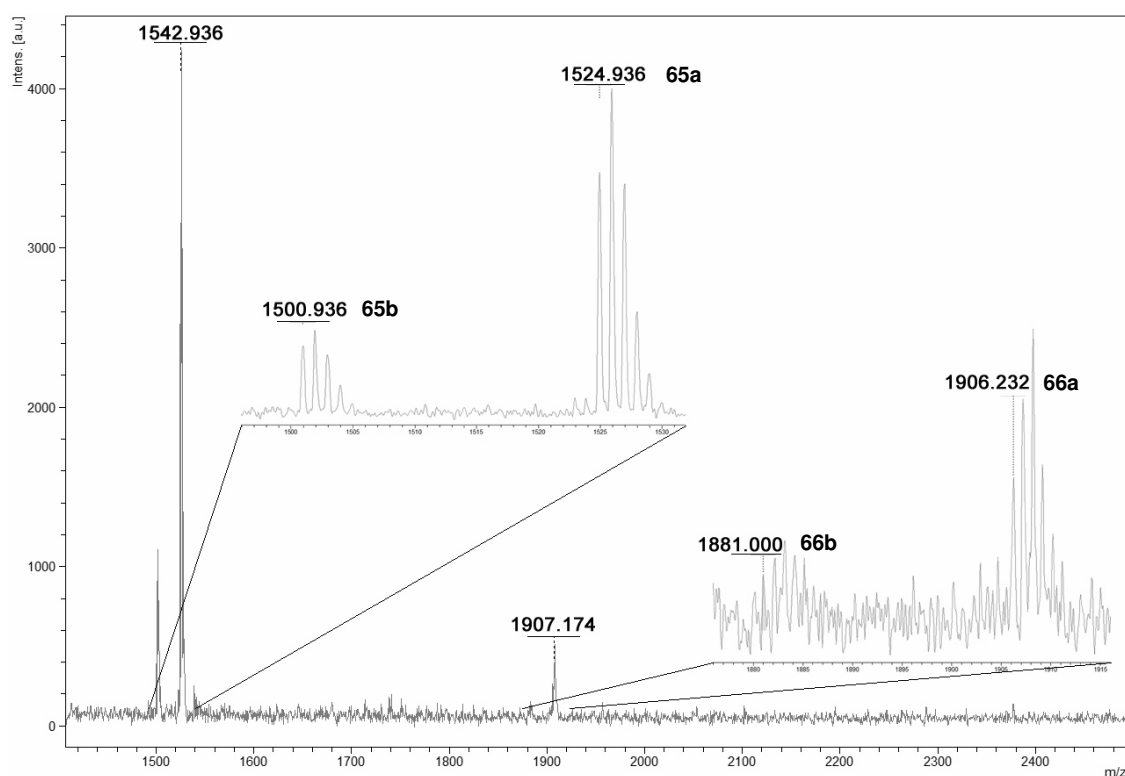
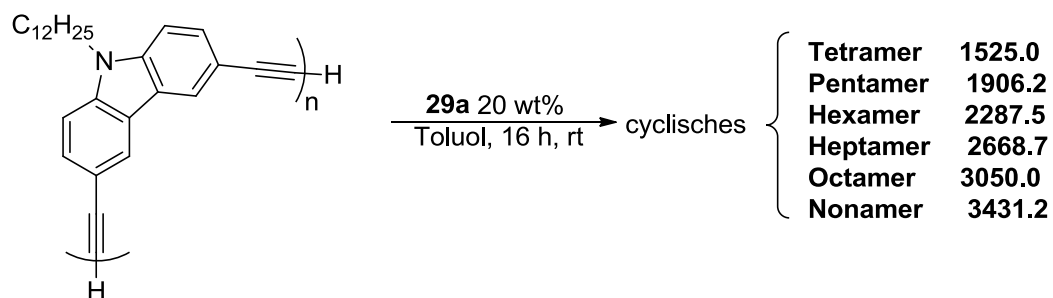


Abbildung 52. MALDI-TOF Diagramm der Probe zu t_{180} und $\text{Kat}_{20\text{wt}\%}$ und den möglichen cyclischen Tetrameren und Pentameren.

Da die Bildung von cyclischem Pentamer kinetisch favorisiert zu sein scheint, stellt sich die Frage, ob nicht während des Reaktionsverlaufes weitere cyclische Oligomere beobachtet werden können. Zu diesem Zweck wird das Polymer von Beginn an mit 20 wt% an Katalysator **29a** versetzt und drei Proben entnommen (siehe Schema 62).



Schema 62. Depolymerisation des kurzketigen Polycarbazols mit 20 wt% an **29a** und den berechneten molaren Massen der cyclischen Oligomere.

Die Proben nach 10, 60 min und 16 h werden mit Hilfe von MALDI-TOF Messungen analysiert. Die daraus erhaltenen Daten sind in Abbildung 53 dargestellt.

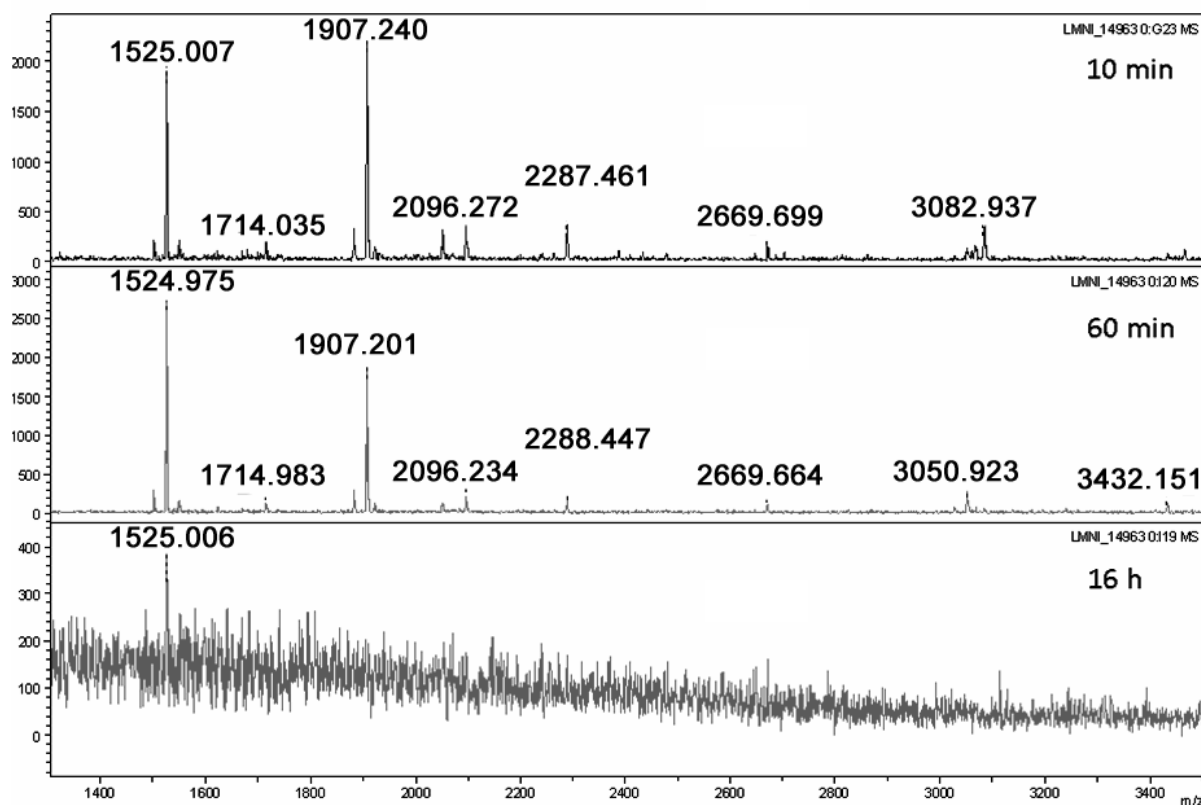


Abbildung 53. MALDI-TOF Messungen der Depolymerisation von kurzketigem Polycarbazol mit 20 wt% an **29a** nach 10 und 60 min, sowie 16 h.

Wird das Diagramm der 10 minütigen Messung mit den berechneten molaren Massen aus Schema 62 verglichen, lassen sich cyclisches Tetramer, Pentamer, Hexamer und Heptamer beobachten. Die Massen von 1714.0 m/z und 2096.3 m/z lassen sich nicht exakt den anderen Oligomeren zuordnen, wohingegen das Signal bei

3082.9 m/z dem Octamer sehr nahe ist. Nach 60 Minuten lassen sich zusätzlich noch cyclisches Octamer und Nonamer erkennen. Zudem nimmt die Intensität der anderen cyclischen Oligomere, im Vergleich zu dem cyclischen Tetramer ab. Dies ist im Einklang mit den vorangegangenen Beobachtungen aus den Daten der GPC, wonach sich die Kurve zu langen Retentionszeiten hin verschiebt und damit auch die Bildung von Oligomeren aufzeigt. Nach 16 h scheint durch die Depolymerisation ein Großteil der Oligomere zu cyclischen Tetrameren reagiert zu sein.

Dank der MALDI-TOF Messung kann der Mechanismus der Depolymerisation über einen cyclischen Abbau des kurzkettigen Polycarbazols erklärt werden. In Abbildung 54 sind nochmals alle GPC Kurven aus Abbildung 50 und 51 normalisiert dargestellt. Wie in der Abbildung 54 zu sehen ist, wird das kurzkettige Polycarbazol unter Bildung dreier Hauptsignale bei 15.8, 16.4 und 16.8 mL abgebaut. Die Signale entsprechen dem cyclischen Hexamer, Pentamer und Tetramer. Nach 10 wt% an Katalysator **29a** und 30 min liegen diese drei Oligomere in einem ähnlichen Verhältnis vor. Dabei wird mit fortschreitender Zeit und Zugabe von Katalysator, das Hexamer stärker als das Pentamer zu dem resultierenden Tetramer abgebaut (siehe Abbildung 54).

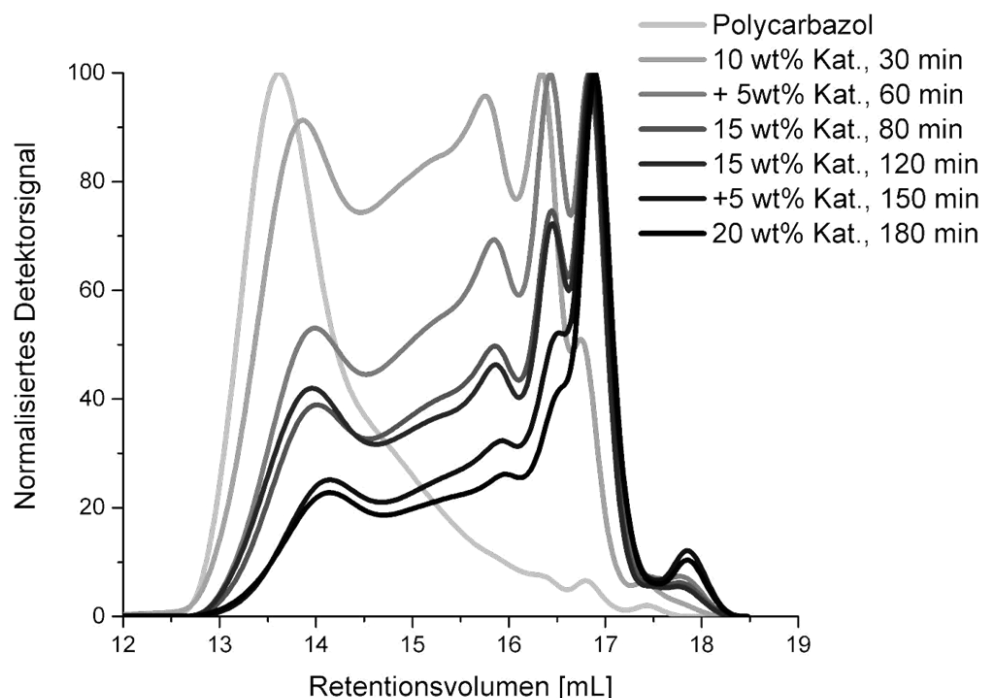
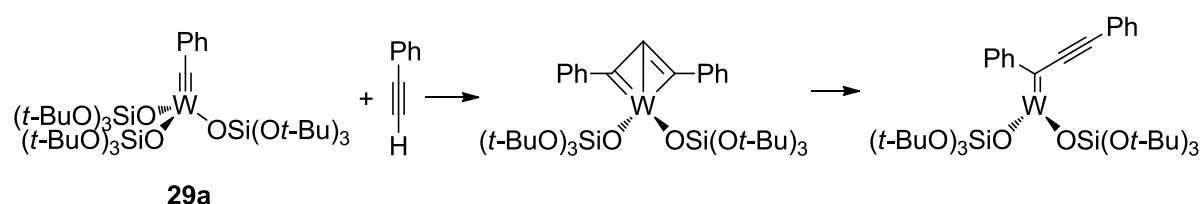


Abbildung 54. Normalisierte Darstellung aller GPC Kurven der Proben aus Tabelle 2.

Zusammenfassend scheint die Depolymerisation von diinverbrückten Polycarbazolen mit dem Katalysator **29a** um einiges selektiver abzulaufen, als mit dem Molybdänkomplex **24** von MOORE et al.^[72] Zwar bilden sich durch lange Reaktionszeiten ebenfalls unterschiedlich lange Kohlenstoff-Kohlenstoffbrücken aber dies lässt sich, wie gezeigt, durch die Wahl kürzerer Reaktionszeiten beeinflussen. Interessant ist auch der Depolymerisationsvorgang: Das Polymer scheint in Form cyclischer Oligomere abgebaut zu werden, bevor es dann in das thermodynamisch stabile cyclische Tetramer überführt wird. Der einzige Nachteil in der gewählten Reaktion besteht in der relativ raschen Deaktivierung des Katalysators, bei der Benutzung niedermolekularer Polymere. Dies mag den endständigen, terminalen Alkinen geschuldet sein, die das MCB zu einer Deprotio-Spezies überführen.

2.13. Darstellung einer Deprotio-Metallacyclobutadien-Spezies des Tris(*tert*-butoxy)siloxid-basierten Wolframbenzylidins

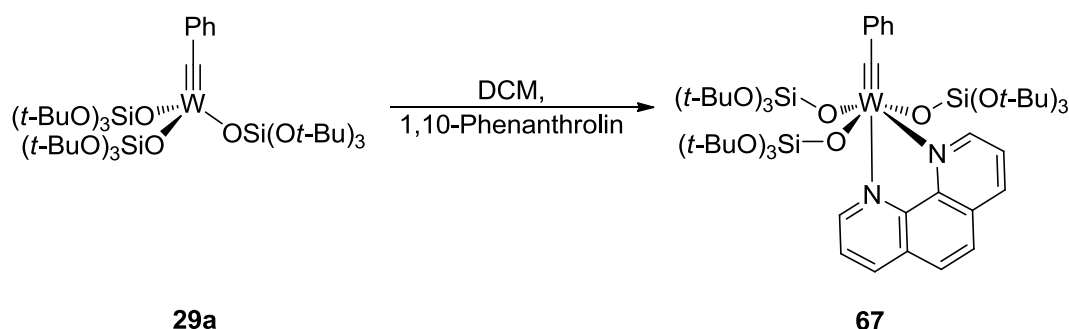
Um zu überprüfen, ob der Komplex **29a** durch terminale Alkine über einen Deprotio-MCB-Intermediat deaktiviert wird oder ein anderer Mechanismus vorliegt, wird ein Modells substrat genutzt. Dabei handelt es sich um das Phenylacetylen, das zu einer Lösung von 1 mol% an Katalysator hinzugegeben wird. Damit soll eine mögliche Polymerisation aufgezeigt werden. In der Tat wird das Phenylacetylen polymerisiert, was auf die Bildung eines Metallcarbens über eine Deprotio-Spezies schließen lässt (siehe Schema 63).



Schema 63. Mögliche Deaktivierung von **29a** unter der Bildung einer Deprotiospezies mit anschließender Umwandlung zum Alkyliden.

Um die Bildung eines Deprotio-MCB-Intermediates nachzuweisen, muss dieses über die Stabilisierung mit einem zusätzlichen, neutralen Donor abgefangen werden. Dazu wird das 1,10-Phenanthrolin benutzt, welches im Arbeitskreis von FÜRSTNER ebenfalls zur Isolierung einer Deprotio-Spezies genutzt wurde.^[82] Anhand von ¹H-NMR-

Daten soll zuerst überprüft werden, ob sich der Ausgangskomplex **29a** zuverlässig stabilisieren lässt (siehe Schema 64).



Schema 64. Stabilisierung von Komplex **29a** mit 1,10-Phenanthrolin.

Die ^1H -NMR Messung in C_6D_6 bestätigt die Bildung des mit 1,10-Phenanthrolin- stabilisierten Komplexes **29a** (**67**). Das Spektrum zeigt nun zwei Singulets für die Methylgruppen des Siloxidliganden im Verhältnis 2:1 bei 1.10 und 1.68 ppm an. Dies resultiert aus der oktaedrischen Geometrie, in der zwei Siloxidgruppe trans zueinander stehen und das Dritte *trans* zu dem äquatorialen Stickstoffatom des Donors ist. Im aromatischen Bereich finden sich die Resonanzen für die Benzylidingruppe bei 6.72 und 7.11-7.23 ppm. Das 1,10-Phenanthrolin lässt sich ebenfalls gut erkennen und weist mehrere Multipletts oder Dupletts von Dupletts in dem Bereich von 7.47-10.15 ppm auf. Eines der Dupletts von Dupletts bei 9.89 ppm besitzt eine Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}}$ von 3.2 Hz, sowie eine $^4J_{\text{HH}}$ von 1.5 Hz. Das andere Duplett von Dupletts bei 10.15 ppm weist die etwas höheren Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}$ von 3.5 Hz und $^4J_{\text{HH}}$ von 1.6 Hz auf, wobei die beiden Signale für jeweils ein Proton integriert sind. Des Weiteren wird ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt neben den vier Resonanzen für die Methylgruppen des Siloxidliganden bei 31.8 und 32.5 ppm und für die beiden quartären Kohlenstoffe bei 71.0 und 72.3 ppm auch eine etwas tieffeldverschobene Resonanz der Alkyldineinheit von 281.0 ppm im Vergleich zu **29a** mit 278.8 ppm. Der Komplex ist durch den Donor luftstabil und die Elementaranalyse zeigt passende Werte an. Auch eine Kristallisation aus DCM an Luft bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ liefert rote Kristalle, die röntgenographisch analysiert werden konnten (siehe Abbildung 55).

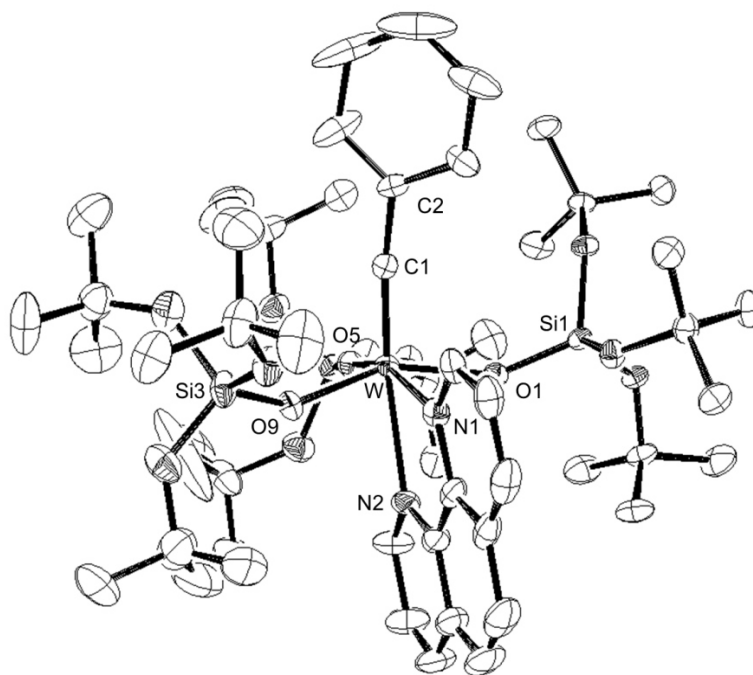
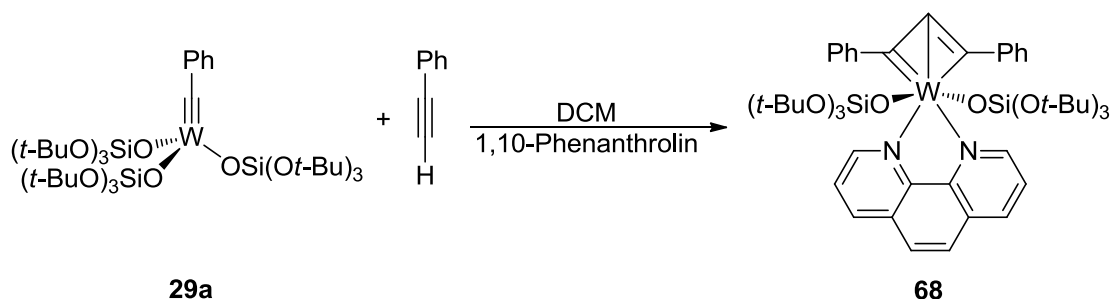


Abbildung 55. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **67**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.781(4), W-O1 1.970(3), W-O5 1.935(3), W-O9 1.964(3), W-N1 2.242(4), W-N2 2.401(4), C1-W-O1 99.41(16), C1-W-O5 104.44(16), C1-W-O9 101.13(16), C1-W-N1 95.07(16), C1-W-N2 166.65(16), O5-W-O1 94.14(13), O9-W-O1 152.25(13), O5-W-O9 96.55(13), O1-W-N1 76.65(13), O5-W-N1 160.48(14), O9-W-N1 80.16(13), N2-W-N1 71.79(14), O1-W-N2 76.36(13), O5-W-N2 88.69(14), O9-W-N2 79.37(13). Co-kristallisiertes DCM und die Wasserstoffe werden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Verbindung **67** ist in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* auskristallisiert. Der Bindungsabstand der W-C1 Bindung beträgt 1.781(4) Å und ähnelt dem Komplex **29a**^[69] (1.745(2) Å), sowie dem Komplex **28b**^[68] (1.761(3) Å). Die Bindungsabstände der W-O Bindungen von **67**, mit durchschnittlich 1.956(3) Å, sind im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **29a** mit 1.886(14) Å länger, jedoch ähnlich den W-O Bindungslängen von **28b** mit 1.948(3) Å. Der Bindungsabstand des äquatorialen W-N1 ist mit 2.242(2) Å nur unwesentlich kleiner als bei Komplex **28b** mit 2.244(2) Å. Hingegen ist die axiale W-N2 Bindungslänge mit 2.401(4) Å mit dem von Komplex **28b** mit 2.408(2) Å annähernd gleich. Auch der C1-W-N2 Winkel von 166.65(16)° ähnelt sehr dem von Komplex **28b**, der 168.34(11)° beträgt.

Um die Bildung der Deprotio-Spezies nachweisen zu können, wird 1,10-Phenanthrolin zu einer Lösung aus **29a** und Phenylacetylen in DCM hinzugegeben (siehe Schema 65). Nach einer Reaktionszeit von 10 s wird eine Probe für weitere Analysen entnommen und der Rest bei -35 °C gelagert.



Schema 65. Isolierung des Deprotiometalacyclobutadien-Intermediats.

Das ^1H -NMR- und auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen ein Produktgemisch auf, das auf eine bereits fortschreitende Polymerisation und eine Deprotio-Spezies (**68**) schließen lässt. In dem Versuch nur die Verbindung **68** aus der Mischung über einen Kristallisationsansatz zu erhalten, konnten rot-bräunliche Kristalle isoliert werden. Die röntgenographische Analyse zeigt den Komplex **68** (siehe Abbildung 56).

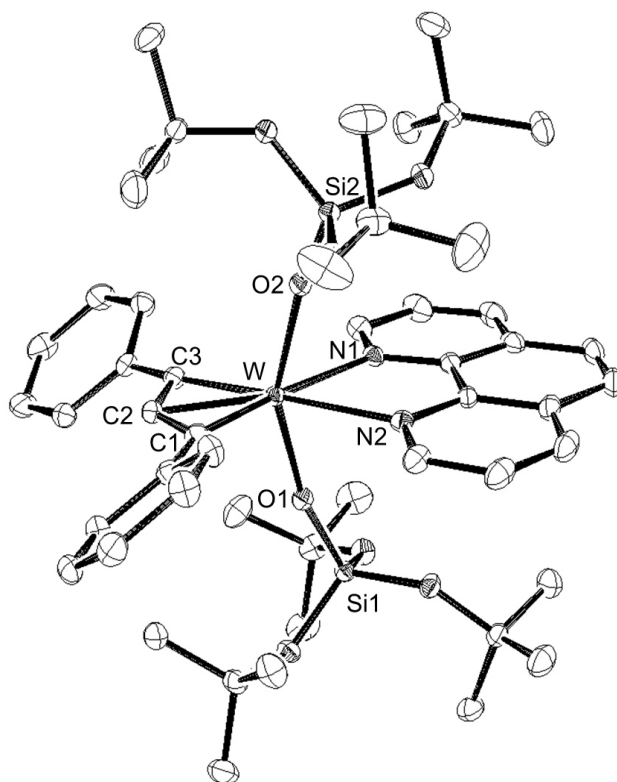


Abbildung 56. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **68**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.9673(16), W-C2 2.0531(16), W-C3 1.9756(16), W-O1 1.9397(11), W-O5 1.9440(11), W-N1 2.3314, W-N2 2.3053(13), C1-C2 1.377(2), C1-C4 1.467(2), C2-C3 1.386(2), C3-C10 1.460(2), C1-W-C3 80.14(6), C1-W-C2 39.99(6), C1-W-N1 174.80(6), C1-W-N2 103.34(6), C2-W-N1 145.13(6), C2-W-N2 143.10(6), C3-W-C2 40.18(6), C3-W-N1 105.01(6), C3-W-N2 175.40(6), O1-W-O5 153.83(5), O1-W-C1 99.49(6), O1-W-C3 97.43(6), O1-W-C2 99.82(6), O1-W-N1 79.30(5), O1-W-N2 79.11(5), O5-W-C1 100.90(6), O5-W-C3 102.07(6), O5-W-C2 106.34(6), O5-W-N1 78.90(5), O5-W-N2 80.36(5), N2-W-N1 71.48(5), C1-C2-C3 133.45(15), C2-C1-C4 130.89(15), C2-C1-W 73.36(9), C4-C1-W 155.70(12), C1-C2-W 66.65(9), C3-C2-W 66.90(9), C2-C3-C10 19.17(15), C2-C3-W 72.92(9), C10-C3-W 156.19(12).

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich ist, sind nur noch zwei Siloxidliganden an das Metallatom gebunden. Diese sind mit einer Bindungslänge von durchschnittlich 1.942(11) Å ungefähr mit den Bindungslängen von Komplex **67** (1.956(3) Å) gleich. Die Bindungslängen des Deprotio-MCBs weisen darauf hin, dass die α -Kohlenstoffatome einen geringeren Abstand zu dem Metallatom besitzen (W-C1 mit 1.9673(16) Å und W-C3 mit 1.9756(16) Å), als das β -Kohlenstoffatom W-C2 mit 2.0531(16) Å. Die Bindungsabstände von C1-C2 und C2-C3 betragen 1.377(2) Å und 1.386(2) Å. Der Bindungswinkel von C1-W-C3 ist mit 80.14(6)° relativ klein, wobei die Bindungswinkel von C1-W-C2 und C2-W-C3 mit 39.99(6)° und 40.18(6)° ungefähr die Hälfte beträgt. Hingegen beträgt der Bindungswinkel von C1-C2-C3 133.45(15)°. Die Werte für die Bindungsabstände von W-N1 und W-N2 mit 2.3314(13) und 2.3053(13) Å liegen zwischen denen der Verbindung **67** mit 2.242(2) Å und 2.401(4) Å. Die gesamte Deprotio-Einheit erinnert stark an ein konvexes Deltoid bzw. ein Drachenviereck. Generell lässt sich die Geometrie des Komplexes als verzerrte pentagonale Bipyramide beschreiben, wobei die Deprotio-Gruppe und das 1,10-Phenanthrolin die pentagonale Fläche besetzen und die beiden Siloxyeinheiten die apikalen Positionen einnehmen.

Die Bildung einer zu dem Komplex **68** analogen Verbindung mit den terminalen Alkinen des Polycarbazols ist wahrscheinlich auch für die Notwendigkeit einer erhöhten Katalysatorbeladung verantwortlich.

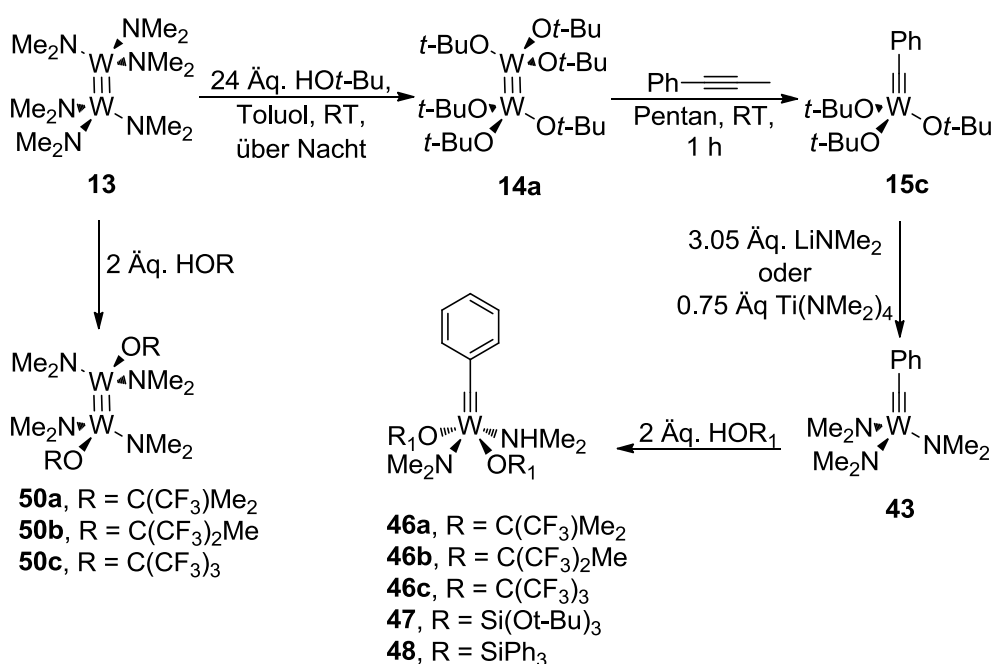
3. Zusammenfassung und Ausblick

*„Gehe nicht, wohin der Weg führen mag, sondern dorthin, wo kein Weg ist,
und hinterlasse eine Spur“*

Johann Paul Friedrich Richter (1763 - 1825),

Deutscher Schriftsteller

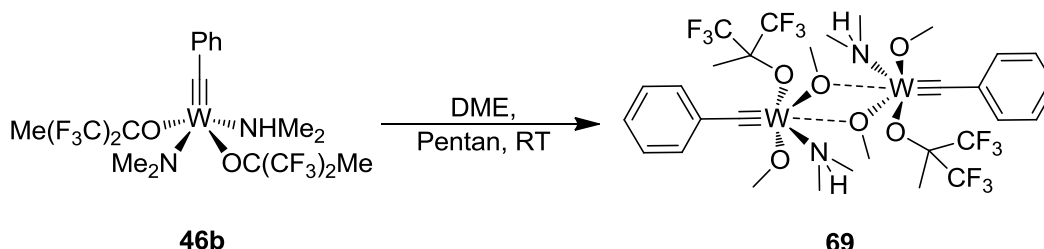
Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten „push-pull“-Katalysatoren wurden allesamt erfolgreich über die Alkoholyse von Amidowolframkomplexen synthetisiert. Dazu wurde zunächst der Triamidowolfram-Benzylidinkomplex **43** nach den beiden adaptierten und in dieser Arbeit optimierten Routen von SCHROCK und McELWEE-WHITE hergestellt.^[41,98] Die Ausgangsverbindung **15c** konnte dabei über die Diwolfram-Route erhalten werden.^[39,40,97,108] Dazu wiederum wurde die Diwolfram-Verbindung **13** genutzt, die zudem Zugang zu den „push-pull“-Katalysatoren (**50a-c**) ermöglicht (siehe Schema 66).^[39,96]



Schema 66. Darstellung der neuen „push-pull“-Systeme nach der Diwolfram- und Triamidowolfram-Route.

Die resultierenden „push-pull“-Komplexe **46a-c**, **47** und **48** der Triamidowolfram-Route ließen sich alle anhand von ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Messungen und Elementaranalysen bestätigen. Allerdings können die Molekülstrukturen der isolierten

Kristalle auf Grund der Amido-Amin Ähnlichkeit nicht voneinander unterschieden werden und das Proton des Amins bleibt unauffindbar. Der Versuch das Amin durch Hitze oder Vakuum zu entfernen, scheiterte bislang und auch die Substitution mit DME führte nur zu der Aktivierung und Bildung eines verbrückten Bimetallkomplexes **69**. Dieser konnte röntgenographisch nachgewiesen werden (siehe Schema 67).



Schema 67. Darstellung des methoxidverbrückten, bimetalischen Komplexes **69**.

Im Vergleich dazu können die Diwolframverbindungen **50a-c** im ^1H -NMR-Spektrum nur durch ihre Integrale bestimmt werden, da die verschiedenen Konformere eine Vielzahl an Resonanzen erzeugen. Die Elementaranalysen aller drei Verbindungen sind hingegen passend. Des Weiteren konnte eine qualitativ gute Molekülstruktur der Verbindung **50b** erhalten werden. Zwar war es möglich für die beiden anderen Komplexe ebenfalls eine Molekülstruktur zu erhalten, jedoch erlauben die Datensätze, auf Grund der Fehlordnung einzelner Fluoride nur eine qualitative Beurteilung der Verbindungen. Dennoch sind sie ein gutes Indiz für die erfolgreiche Bildung beider Komplexe.

Ein weiteres Augenmerk der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der katalytischen Aktivitäten der erfolgreich synthetisierten „push-pull“-Komplexe. Die Studien der Komplexe, im Falle der „push-pull“-Systeme **46-48** überzeugen durch hohe Aktivitäten und hohe Umsätze. Die fluorierten Katalysatoren **46a-c** erreichen alle drei einen hohen Umsatz und sind in ihrer Initiierung kaum voneinander unterscheidbar, wobei das nonafluorierte System **46c** dennoch eine schnellere Initiierung hervorruft (siehe Abbildung 57). Die beiden aktivsten Katalysatoren der „push-pull“-Reihe, mit zwei elektronenziehenden Liganden sind zum einen das nonafluorierte **46c** und zum anderen das siloxy-basierte System **47**. Der siloxy-basierte Komplex **48** hat trotz beginnender, schneller Initiierung die geringste katalytische Aktivität, im Vergleich mit den anderen „push-pull“-Systemen aus dieser Arbeit.

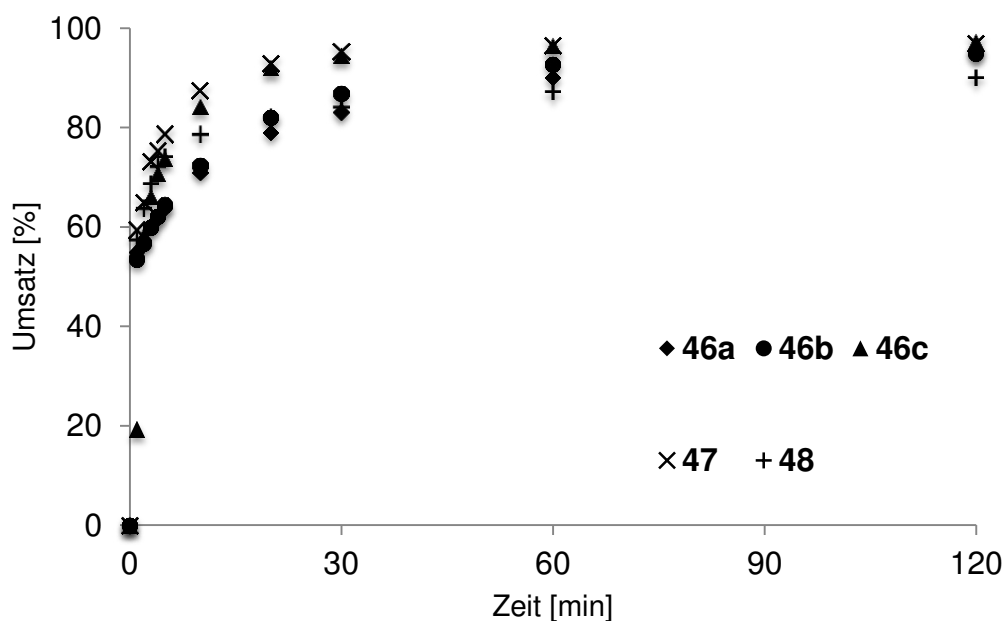


Abbildung 57. Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von 3-Pentinylnbenzylether mit den „push-pull“-Katalysatoren **46-48**.

Die „push-pull“-Systeme, mit nur einem elektronenziehenden Liganden überraschen hingegen mit einer deutlich längeren Initiierung, in Abhängigkeit mit dem Anstieg des Fluorierungsgrades (siehe Abbildung 58).

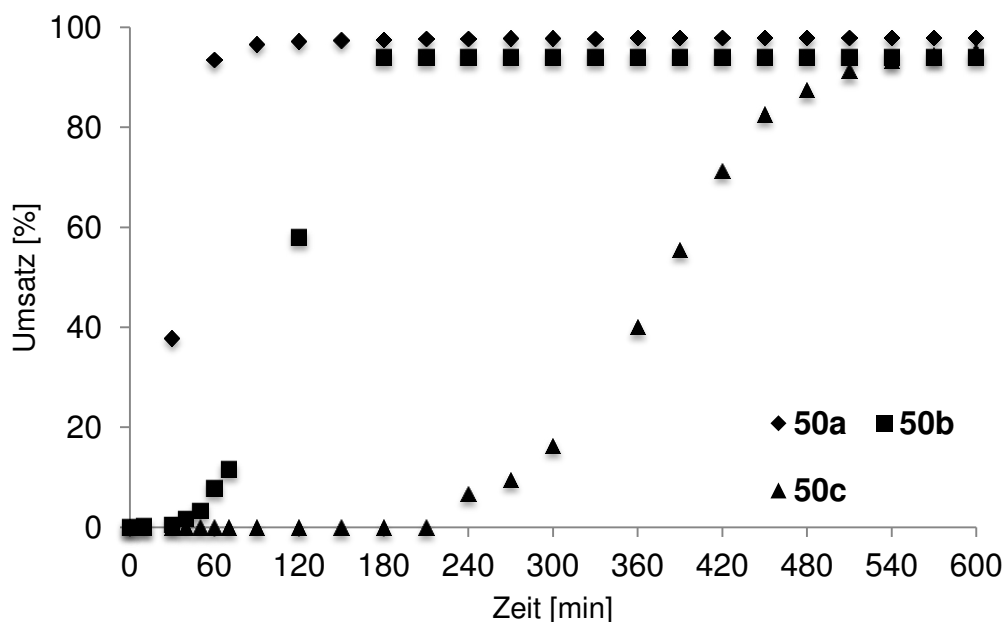


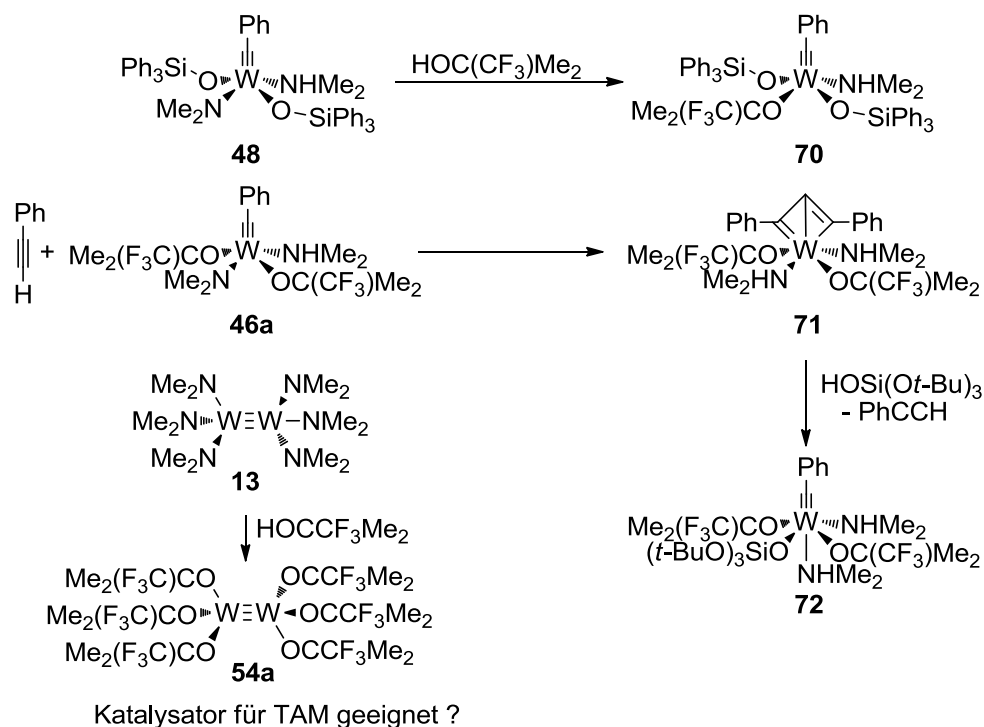
Abbildung 58. Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von 3-Pentinylnbenzylether mit den „push-pull“-Katalysatoren **50a-c**.

Der Katalysator **50a** mit insgesamt 6 Fluoriden initiiert am schnellsten und ist zudem sehr aktiv, wohingegen der nonafluorierte Katalysator **50c** mit 18 Fluoriden am langsamsten initiiert und im Vergleich weniger aktiv ist. Dies liegt vermutlich an der geringen Konzentration an aktivem Katalysator, da aus der Diwolframverbindung zuerst ein Wolframalkylidin entstehen muss und dies mit steigendem Fluorierungsgrad verlangsamt wird. Dennoch sind die erreichten Umsätze aller drei Verbindungen deutlich über 90%. Daher stellen sie geeignete Alternativen zu den bisherigen Alkylidinkomplexen dar. Dies lässt sich neben der guten katalytischen Aktivität auf die einfache Synthese dieser Verbindungen zurückführen, da ausgehend von WCl_6 insgesamt nur drei Schritte notwendig sind, um den Katalysator herzustellen. Eine in situ Erzeugung würde sogar nur zwei Schritte benötigen.

Um auch aktive Katalysatoren für die terminale Alkinmetathese zu erzeugen, kann versucht werden den Amidoliganden der Verbindungen auszutauschen. Dazu könnte ähnlich wie in dem Beispiel von Komplex **49**, die Amidogruppe von Verbindung **48** gegen ein $[\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2]$ getauscht werden (**70**). Für die Komplexe **41** und **55** ist die terminale Alkinmetathese bereits bestätigt.

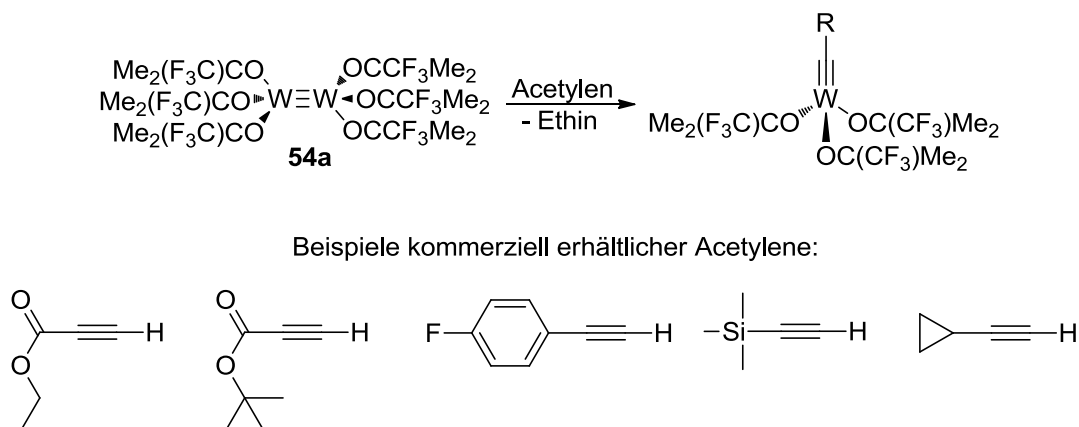
Des Weiteren wäre die gezielte Erzeugung von Deprotio-MCBs (**71**) aus den Komplexen **46-48** sicher von Interesse, da dieses durch das zusätzlich erzeugte Amin stabil sein sollte und dadurch besser isolierbar wäre. Zudem könnte eine anschließende Alkoholyse mit einem sterisch anspruchsvollen Alkohol die Deprotio Spezies wieder in die Alkylidineinheit (**72**) überführt werden (siehe Schema 68).

Weiterhin wäre es interessant den Hexakis(trifluoro-*tert*-butoxy)diwolfram-Komplex **54a** nach SCHROCK herzustellen und nach JOHNSON zu den Alkylidinkomplexen zu öffnen.^[80,102] So könnte überprüft werden, ob dieser Katalysator ebenfalls schnell initiiert und ob er in der Lage ist, wie das Monowolfram-Analogon **55**, terminale Alkine in einer TAM umzusetzen (siehe Schema 68).



Schema 68. Reaktionsvorschläge für zukünftige Forschungsarbeiten.

Sollte der Katalysator **54a** tatsächlich terminale Alkine in einer TAM umsetzen können, wäre die Öffnung der Diwolfram-Spezies mit diversen Acetylenen bedeutend. Acetylene sind nicht nur leicht herzustellen, sondern auch Kommerziell in vielen Variationen erhältlich (siehe Schema 69).

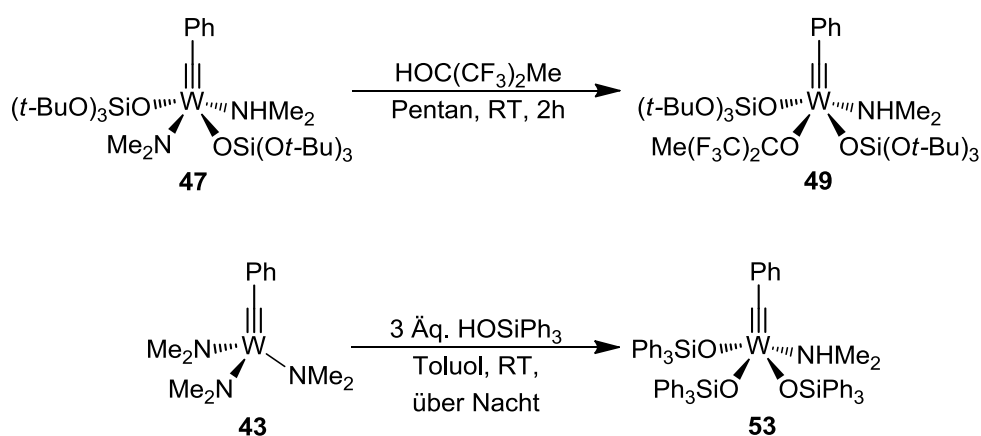


Schema 69. Vorschlag zur Öffnung der Diwolfram-Verbindung **54a** mit Acetylenen zur Generierung neuer Wolfram-Alkylidinkomplexe.

Da die Alkoholyse der Verbindung **43** durch 2 Äq. Alkohol gut funktioniert, wurde ebenfalls der verbliebene Amidoligand der Verbindung **46b** mit 1 Äq. $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ substituiert (siehe Schema 70). Die NMR-Daten und eine qualitativ gute Kristallstruktur

tur beweisen die erfolgreiche Synthese. Dennoch passt die Elementaranalyse nicht genau, da die Aufarbeitung dieses Komplexes noch nicht vollkommen optimiert ist.

Zudem gelang die Substitution aller drei Amidoliganden von **43** mit HOSiPh_3 , wodurch zum ersten Mal der trisubstituierte Komplex **53** erhalten wurde (siehe Schema 70). Anhand von NMR-Messungen, einer passenden Elementaranalyse und einer qualitativ guten Molekülstruktur lässt sich dieser Komplex eindeutig bestimmen. Problematisch ist jedoch die Bildung von geringen Mengen an Silylether, die im ^1H -NMR-Spektrum das Integral im aromatischen Bereich im Vergleich zu dem Amin erhöhen.



Schema 70. Substitution des verbliebenden Amidoliganden von Komplex **47** und die Herstellung des triphenylsiloxy-basierten Komplexes **53**.

Die Aktivität des Komplexes **49** ist nach der Substitution des Amidoliganden und dem fehlenden „push-pull“-Effekt, im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **47**, wie zu erwarten geringer (siehe Abbildung 59). Für den Katalysator **53** ist sie überraschenderweise so gering, dass erst nach mehreren Tagen mittels GC ein Umsatz von 50% beobachtet werden konnte. Dennoch muss erwähnt werden, dass das Molybdän Analogon **41** in erhöhten Katalysatorbeladungen von 2 bis 20 mol% verwendet wird und im Fall von **53** nur 1 mol% an Katalysator benutzt wurde.^[82] Da **53** einen nahezu linearen Umsatz des 3-Pentynylbenzylethers zeigt, wäre dieser Katalysator durchaus für die Herstellung von Polymeren mit definierten Kettenlängen interessant.

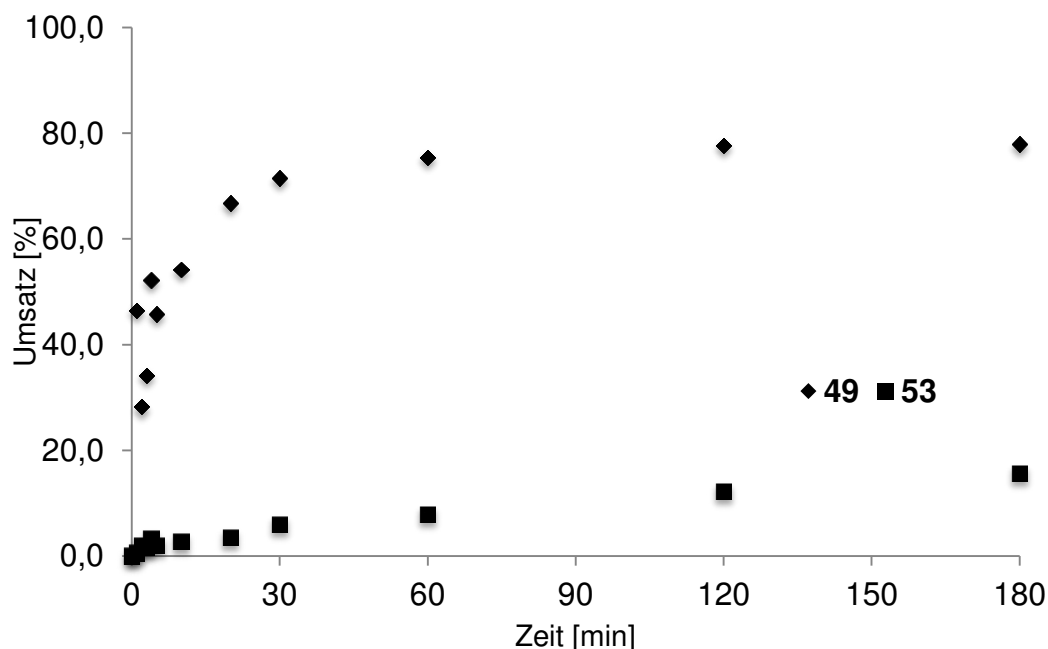
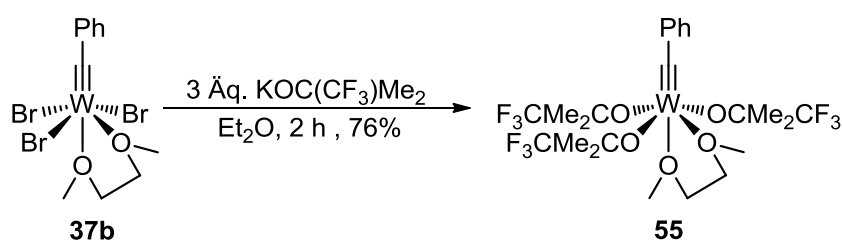


Abbildung 59. Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von 3-Pentinylnbenzylether mit den Katalysatoren **49** und **53**.

Da die hexafluorierte und die nonafluorierte Analoga zu **55** nicht aktiv in der Metathese sind, wurde Komplex **55** über die „low-oxidation-state“-Route hergestellt (siehe Schema 71). Dies war notwendig um diesen mit den katalytischen Aktivitäten der „push-pull“-Systeme aus dieser Arbeit zu vergleichen. Der Komplex **55** wurde anhand von NMR-Daten, Elementaranalyse und einer qualitativ guten Molekülstruktur bewiesen.



Schema 71. Synthese des trisubstituierten Wolfram-Alkylidinkomplexes **55** über die „low-oxidation-state“-Route mit Komplex **37b**.

Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass der Katalysator **55** aktiv in der internen aber auch terminalen Alkinmetathese ist und trotz koordinierendem DME eine hohe Reaktivität aufweist (siehe Abbildung 60).

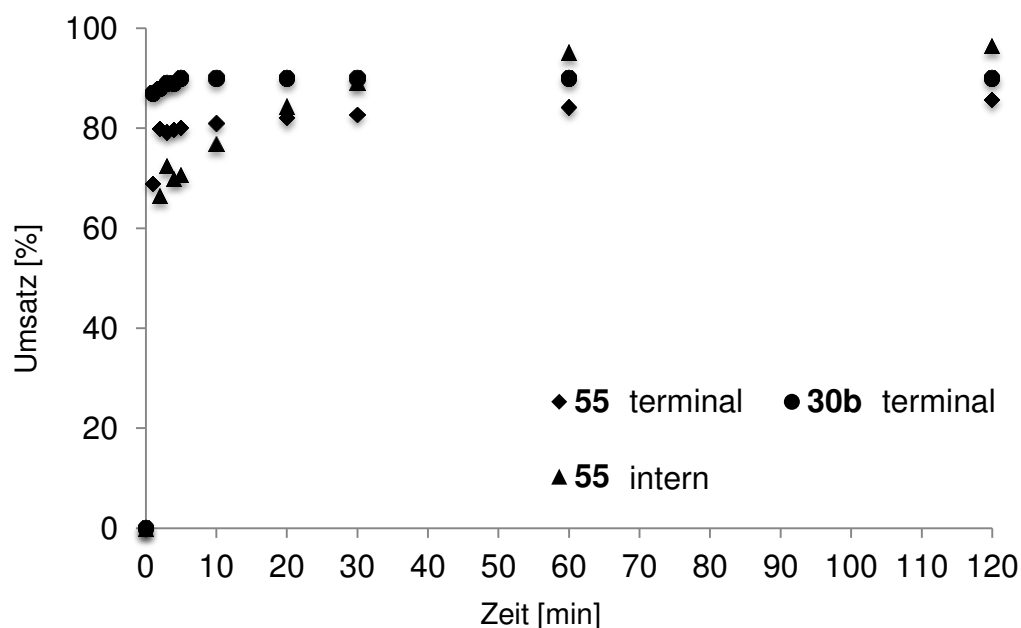


Abbildung 60. Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von 3-Pentinylnbenzylether mit dem Katalysator **55** (▲) und von 3-Butinylnbenzylether mit **55** (◆) und dem Vergleichskatalysator **30b** (●).^[74]

Um den Vergleich aller Katalysen besser zu überblicken, sind in Tabelle 3 alle GC Daten und isolierte Ausbeuten zu sehen.

Tabelle 3. GC und isolierte Ausbeuten aller in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren in der Homodimerisierungsmetathese.

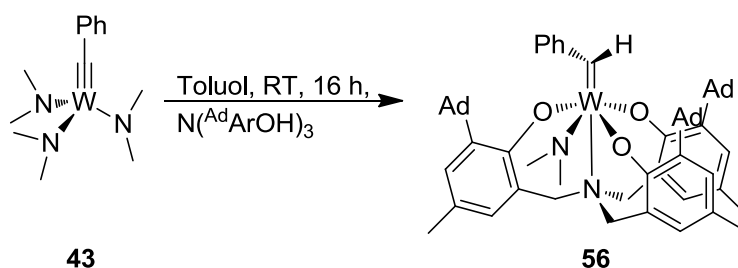
Katalysator	GC Ausbeute [%] (Stunden) ^[a]	Isolierte Ausbeute [%] ^[b]
46a	95 (2)	93
46b	95 (2)	94
46c	97 (2)	96
47	97 (2)	96
48	92 (3)	90
49	78 (2)	-
50a	97 (3)	95

50b	92 (4)	91
50c	95 (10)	94
53	16 (2)	-
55	96 (2)	96
55^[c]	86 (2)	83

[a] 0.25 mmol 3-Pentynylbenzylether, 0.05 mL *n*-Dekan, 250 mg MS 5Å, 1.5 mL Toluol, 1 mol% (0.5 mol% für **50**) Katalysator, RT. GC Ausbeute aus der letzten, entnommenen Probe berechnet. [b] 0.50 mmol 3-Phenylbenzylether, 0.1 mL *n*-Dekan, 500 mg MS 5Å, 3 mL Toluol, 1 mol% (0.5 mol% für **50**) Katalysator, RT. Isoliert durch Filtration über Celite und neutralem Aluminiumoxid. Aufgereinigt über eine Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat 19:1. [c] 0.25 mmol 3-Butynylbenzylether, 0.05 mL *n*-Dekan, 250 mg MS 5Å, 12 mL Toluol, 1 mol% **55**, RT. GC Ausbeute aus der letzten entnommenen Probe berechnet.

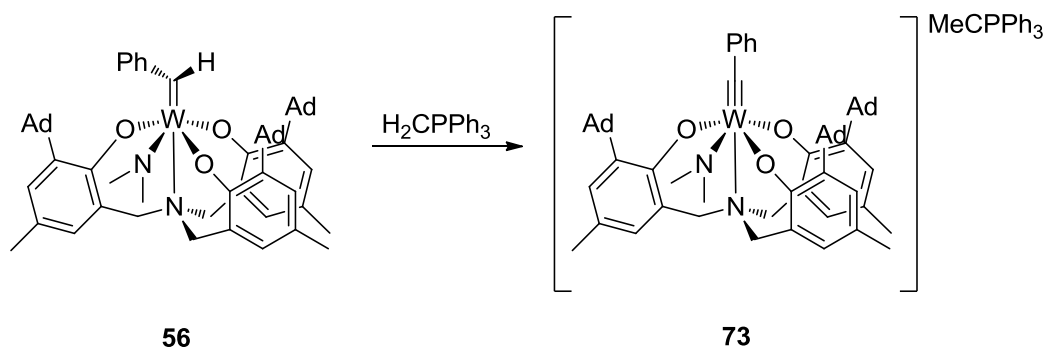
Die Möglichkeit, mit Wolfram aktive Katalysatoren für die terminale Alkinmetathese zu erzeugen, überrascht und sollte daher einem eingehenden Substratscreening aber auch der Optimierung der Reaktionsbedingungen unterzogen werden.

Die Triamidowolfram-Route bietet eine einfache Möglichkeit „push-pull“-Systeme darzustellen. Auch die vollständige Substitution der Amidoliganden ist möglich und lässt sich, bezogen auf diese Arbeit, in guten Ausbeuten realisieren. Auf der Suche nach weiteren Vorteilen dieser Route wurde auch die Verwendung eines Tripodalen-liganden untersucht. Mit dem Trialkohol $N(\text{AdArOH})_3$ ließ sich allerdings kein Alkylidenkomplex erzeugen. Stattdessen wurde der Alkylidenkomplex **56** isoliert (siehe Schema 72).



Schema 72. Erzeugung des Wolfram-Alkylidenkomplexes **56** durch die Alkoholyse von **43** mit $N(\text{BzAdOH})_3$.

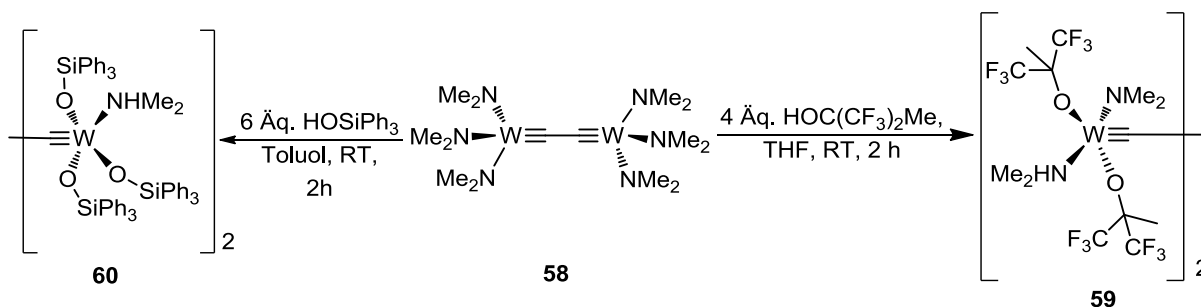
Weiterführend könnte versucht werden das Alkyliden durch den Einsatz geeigneter Basen in das in das Alkylidin zu überführen. Ähnlich den Systemen von VEIGE ließe sich unter Verwendung der milden Base H_2CPh_3 eine Deprotonierung durchführen (siehe Schema 73).^[103]



Schema 73. Deprotonierung des Wolfram-Alkylidenkomplexes **56** mit dem Phosphor-Ylid H_2CPh_3 .

Die Verwendung anderer Trialkohole könnte zu der Synthese verschiedenster Wolfram-Alkylidinkomplexe führen, die interessant für die Polymer- oder Makromolekülsynthese sein könnten.

Da sich **43** als geeignetes Ausgangsmaterial für die Alkohololyse herausstellte, wurde der C_2 verbrückte Diwolframkomplex **58** hergestellt (siehe Schema 74). Zwar lässt sich dieser ähnlich wie **43** alkoholysieren, Untersuchungen zeigen bislang keinen Vorteil gegenüber dem unverbrückten Wolframkomplex **43**. Denn die Folgeprodukte **59** und **60** sind schwerer Löslich und die, aus zeitlichen Gründen nur für Verbindung **60** untersuchte katalytische Aktivität in der Homodimerisierungsmetathese, geht gegen null.



Schema 74. Synthese der C_2 verbrückten Komplexe **58-60**.

Ein weiteres Forschungsfeld der Triamidowolfram-Route hatte den Versuch inne, die gemischten Komplexe **IB** und **IC** herzustellen (siehe Abbildung 61). Dies erschien deshalb interessant, da die Literatur bekannt Verbindung **IA** moderat aktiv in der Katalyse ist, wohingegen die Verbindung **ID** unreaktiv bleibt.

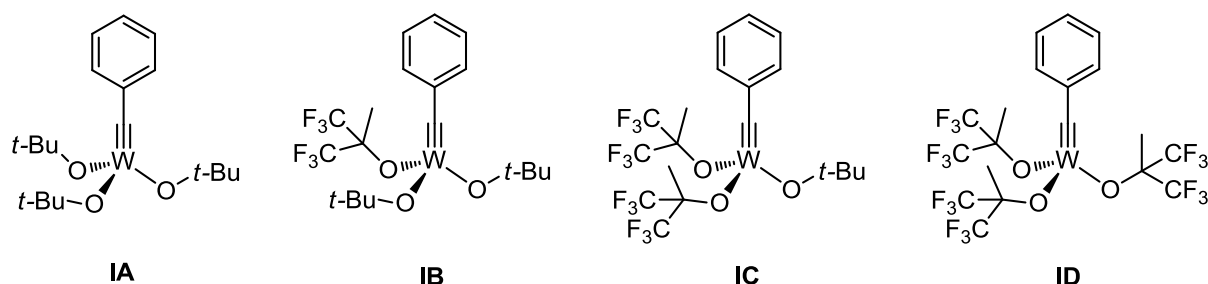


Abbildung 61. Synthesekonzept der gemischten unfluorierten-fluorierten (*tert*-Butoxid)wolfram-Benzylidinkomplexe.

Die für diese Arbeit erstellten DFT-Berechnungen aus Abbildung 62 lassen vermuten, dass diese Komplexe ebenfalls in der Lage wären Alkine aktiv umzusetzen. Dabei könnte eine höhere Reaktivität im Vergleich zum SCHROCK-System **IA** erreicht werden. Zudem sollte das MCB nicht übermäßig stabilisiert sein, wie in Verbindung **ID**.

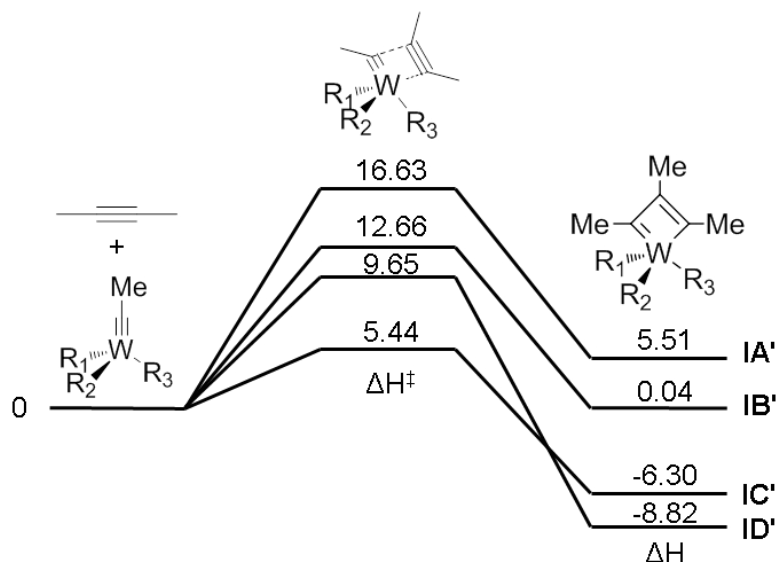


Abbildung 62. Berechnungen der Reaktionsenthalpien der Übergangszustände (ΔH^\ddagger) und MCB-Intermediate (ΔH) für die Reaktionen der Wolfram-Methylidinkomplexe **IA'**, **IB'**, **IC'** und **ID'** (Analog zu den Komplexen **IA**, **IB**, **IC**, **ID**) mit 2-Butin in kcal/mol [B3LYP/6-311G(d,p)].

Der Versuch die gemischten Komplexe **IB** und **IC** herzustellen, konnte nur für **IC**-(thf)₂ über die Salzmetathese von **38b** mit KO*t*-Bu erreicht werden, wobei zuerst das

Kaliumwolframat **63** entstand. Erst die Kristallisation aus THF ermöglichte die Isolierung von **IC-(thf)₂** in geringsten Mengen für eine röntgenographische Untersuchung. Der Versuch **IB-(thf)₂** auf dieselbe Weise herzustellen scheiterte. Auch die Bemühungen, die Herstellung von **IC-(thf)₂** zu reproduzieren schlugen bislang fehl. Der Versuch den Komplex direkt in THF durchzuführen oder Toluol zu verwenden, führte nicht zum Erfolg.

Um die katalytischen Studien mit **IC-(thf)₂** durchführen zu können, muss die Synthese reproduzierbar sein und zu höheren Ausbeuten hin optimiert werden.

Neben der Synthese neuartiger Wolfram-Benzylidinkomplexe wurde auch die Anwendung des bereits von Dr. LYSENKO hergestellten Katalysators **29a** in der Depolymerisation von Polycarbazol nach MOORE demonstriert.^[69–72] Wie sich zeigte, ließ sich das kurz- und langkettige, diin-verbrückte Polycarbazol selektiv zu dem diin-verbrückten Tetramer **64a** und **65a** umsetzen. Dabei spielt zum einen die Reaktionszeit eine enorme Rolle. Zum anderen hat die Kettenlänge des Polymers einen großen Einfluss auf die Menge des zu verwendeten Katalysators. Ist sie kurz, wird mehr Katalysator benötigt. Dies liegt an der Deaktivierung durch die Bildung einer Deprotiospezies, die mit dem Modellsupstrat $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und 1,10-Phenanthrolin isoliert wurde. Neben der Bildung von cyclischem Tetramer, konnte auch die Bildung höherer cyclischer Oligomere, wie das Pentamer, Hexamer und Octamer beobachtet werden. Diese Verbindungen wandeln sich mit voranschreitender Zeit und erhöhter Katalysatorladung mehr und mehr zu dem cyclischen Tetramer um.

Die selektive Depolymerisation von konjugierten Diinpolymeren mit dem Katalysator **29a** stellt eine besondere Möglichkeit dar, Verbindungen atomökonomisch herzustellen, die in den Bereichen der Polymer- und Materialwissenschaft von großem Interesse sein könnten. Zum einen sind die Diinpolymere sehr elektronenreich und elektronenleitend und zum anderen ermöglicht die starre Form der Dreifachbindung, die Nutzung der Diinverbindungen als Abstandshalter in Molekülen oder den Aufbau von definierten, 3-dimensionalen Gerüsten.

4. Experimentalteil

„Nur ein Narr macht keine Experimente“

Charles Darwin (1809-1882),

englischer Naturforscher

4.1. Arbeitsmethoden

Alle Experimente mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon, durch Zuhilfenahme gängiger Schlenktechniken und einer Glove-Box der Firma MBraun GmbH, Modell 200B, durchgeführt. Das verwendete Argon 4.6 T50 (Linde AG und Westfalen AG) wurde über einen 160 °C heißen BTS-Katalysator geleitet, um das restliche Sauerstoff zu entfernen und über eine Säule mit Phosphorpentoxid (Sicapent mit Farbindikator von VWR), um Restfeuchtigkeit zu beseitigen. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden entweder nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt oder aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun GmbH bezogen. Diese wurden unter Argonatmosphäre sowie über Molekularsieb (3 - 4 Å) aufbewahrt. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindungen wurde mit Merck silica gel (230-400 mesh) oder neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase durchgeführt.

4.2. Messmethoden

Kernresonanzspektroskopie

Sämtliche NMR-spektroskopische Untersuchungen erfolgten in Lösung unter Verwendung deuterierter Lösungsmittel (Deutero-GmbH), die nach Standardmethoden absolutiert und anschließend über Molekularsieb (4 Å) gelagert wurden. Zur Angabe der chemischen Verschiebung δ bei ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS) oder das deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden standardmäßig intern auf das Signal von CFCl_3 referenziert. Die Messungen wurden mit Geräten der Firma Bruker, Modell DPX 200 (200 MHz), AV 300 (300 MHz) und AV 600 (600 MHz) aufgenommen.

Experimentalteil

Elementaranalyse

Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte unter Verwendung eines Gerätes des Typs varioMICRO der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Gaschromatographische Untersuchungen wurden auf den Geräten Hewlett Packard 5890 SERIES II mit FID und GC-2010 der Firma SHIMADZU mit Massendetektor durchgeführt.

Gelpermutationschromatographie

Die GPC-Analysen erfolgten bei 35 °C und einer Flussrate von 1 mL/min an einem THF-GPC (Agilent Series 1200) mit PSS SDV (Lux) GPC-Säulen (5 µm, 100 Å und 1000 Å) und Lichtstreuendetektor unter Verwendung von Polystyrol-Standards als Kalibrierungsmittel.

Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde auf Diffraktometern der Firma Oxford Diffraction, Modell XCalibur NovaA und XCalibur EOS, und der Firma Bruker, Modell Smart 1000 CCD, bei Temperaturen von -100 bis -193 °C durchgeführt. Die kristallographischen Daten sind im Kapitel 4.12 dieser Arbeit aufgeführt.

Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse und Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF MS Analysen wurden am Helmholtz-Zentrum für Infektionsforschung (Inhoffenstraße 7, 38124 Braunschweig) durch Dr. Nimtz an einem Bruker Ultraflex time-of-flight mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen) durchgeführt.

Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht anders erwähnt, aus dem Chemikalienfachhandel bezogen. Die Synthese der Verbindungen WCl_4 ,^[95] **13**,^[96] **14a**,^[39,40,108] **37b**,^[59] **38b**,^[59] **57**,^[39] 3-Pentinylnbenzylether,^[104] 3-Butinylnbenzylether,^[75] 9-Dodecylcarbazol,^[105] 3,6-Diiodo-9-dodecylcarbazol,^[106] 3,6-Bis[(trimethylsilyl)-

ethinyl]-9-tetradecylcarbazol,^[107] 3,6-Diethinyl-9-tetradecylcarbazol^[107] und Polycarbazol^[72] erfolgte nach literaturbekannten Methoden, gegebenenfalls mit geringfügigen Veränderungen. Die ¹H-NMR-Spektren der Carbazole wurden mit literaturbekannten NMR-Daten verglichen.^[107,109,110,111] Der Trialkohol N(^{Ad}ArO)₃ wurde freundlicherweise von Prof. Dr. K. MEYER aus der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt.

4.3. Verwendete Abkürzungen

4.3.1. Allgemeine Abkürzungen

ACM	alkyne cross metathesis
ADIMET	acyclic diyne metathesis
ADMET	acyclic diene metathesis
Aluminiumoxid	Aluminiumoxid
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ber.	berechnet
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> Butyl
CM	Cross metathesis
Cy	Cyclohexyl
Da	Dalton
DCM	Dichlormethan
dest.	Destilliert
DFT	Dichte Funktional Theorie
Dipp	2,6-Di-iso-propylphenyl
DME	Dimethoxyethan
EM	enynne metathesis
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GPC	Gelpermutationschromatographie
h	Stunde
Kat.	Katalysator
<i>m</i>	meta
M _n	zahlenmittlere Molekülmasse
M _w	gewichtsmittlere Molekülmasse
MALDI	Matrix-Assisierte Laser-Desorption-Ionisierung
MCB	Metallacyclobutadien
Me	Methyl

Experimentalteil

Mes	Mesityl
min	Minute
mg	Miligramm
mL	Milliliter
mol	Einheit der Stoffmenge
MMPO	1-Methoxy-2-methyl-propanolato
MS	Molekularsieb
NACM	Nitril alkyne cross metathesis
NMR	Nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
py	Pyridin
R	Rest
RCAM	ring-closing alkyne metathesis
RCEYM	ring-closing enyne metathesis
RCM	ring-closing metathesis
ROM	ring-opening metathesis
ROMP	ring-opening metathesis
ROAMP	ring-opening alkyne metathesis
TAM	terminal alkyne metathesis
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
OPP	<i>o</i> -Phenylphenol
TOF	Time of flying
P_n	Polymerisationsgrad
PDI	Polydispersitätsindex
wt%	Gewichtsprozent

4.3.2. Abkürzungen für die Beschreibung der NMR-spektroskopischen Daten:

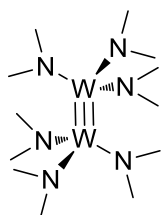
br	breit
δ	Chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante
d	Dublett
dd	Duplett von Dubletts
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
sept	Septett

4.4. Synthesevorschriften der Wolframkomplexe

4.4.1. $[\text{WCl}_4]$

Frisch sublimiertes WCl_6 (17.521 g, 44.18 mmol) wird in 60 mL 1,2-Dichloroethan vorgelegt und portionsweise mit Sn (0.5 Äq, 2.622 g, 22.09 mmol) versetzt. Die Suspension wird für 17 h bei RT gerührt, wobei sie sich grau verfärbt. Anschließend wird die Suspension für 2 Tage bei 90 °C refluxiert. Nach Ende der Zeit wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und mehrmals in einer Sublimationsapparatur bei 200 °C unter Wasserkühlung des Sublimationsfingers und Ölpumpenvakuum von Nebenprodukten und Edukten befreit. Der lila-graue Feststoff wird zu 93% (13.425 g, 41.23 mmol) isoliert und ohne Analytik weiter umgesetzt.

4.4.2. $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$ (**13**)



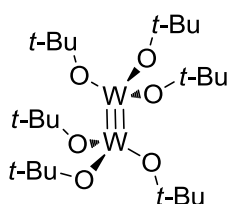
Das WCl_4 (1.943 g, 5.965 mmol) werden in 80 mL Et_2O vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Währenddessen wird das LiNMe_2 (4 Äq., 1.217 g, 23.860 mmol) in 80 mL THF gelöst und in einen mit Eis gekühlten Tropfentrichter umgefüllt. Die LiNMe_2 -Lösung wird nun in einem Zeitraum von 5 h langsam zu der Suspension getropft, wobei die Temperatur

auf 0 °C gehalten wird. Nach den 5 h wird die Suspension für einen weiteren Tag bei RT gerührt. Anschließend wird die Suspension für 2 h refluxiert und das Lösungsmittel über Celite filtriert und mit THF mehrmals gewaschen. Dann wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt. Der Feststoff wird in eine Sublimationsapparatur überführt und das Produkt bei 140 °C unter Wasserkühlung des Sublimationsfingers sublimiert. Das Produkt wird als gelbe Kristalle zu 77% (2.903 g, 4.593 mmol) isoliert.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.42 (s br, 36 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 49.6 (br, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

4.4.3. $[\text{W}_2(\text{Ot-Bu})_6]$ (**14a**)



Der Komplex **13** (1.175 g, 1.859 mmol) wird in 20 mL Toluol vorgelegt, mit *tert*-Butanol (24 Äq., 3.3 g, 44.62 mmol) versetzt und bei RT über Nacht gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt, in wenig Hexan gelöst und bei -35 °C kristallisiert. Die roten Kristalle werden isoliert und die restliche Lösung weiter unter Ölpum-

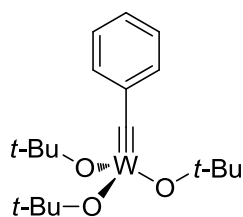
penvakuum eingeengt. Nachdem auch die Kristalle der zweiten Kristallisation isoliert und unter Ölpumpenvakuum getrocknet werden, lassen sich 83% (1.244 g, 1.543 mmol) des Produktes isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.62 (s, 54 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 33.1 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 79.7 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

CHN: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{W}_2$: C 35.75%, H 6.75%; gef.: C 35.44%, H 6.64%.

4.4.4. $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{Ot-Bu})_3]$ (**15c**)

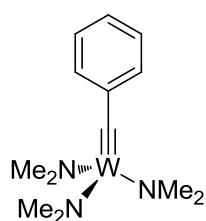


Der Komplex **14a** (1 g, 1.240 mmol) wird in 20 mL Pentan vorgelegt und mit 2 Äq. 1-Phenyl-1-propin (288.2 mg, 2.480 mmol), das in wenig Pentan verdünnt ist, langsam unter Rühren bei RT zugegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt sauber als okerfarbender Feststoff zu 95% (1.160 g, 2.356 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.46 (s, 27 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 6.81 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, *p*-Ph-*H*), 7.18-7.26 (m, 2 H, *o*-Ph-*H*), 7.28-7.34 (m, 2 H, *m*-Ph-*H*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 33.0 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 81.4 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 126.3 (s, Ph-C), 128.1 (s, Ph-C), 132.6 (s, Ph-C), 148.7 (s, *ipso*-Ph-C).

4.4.5. $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{NMe}_2)_3]$ (**43**)



Der Komplex wurde nach zwei literaturbekannten Syntheserouten zweier ähnlicher Verbindungen hergestellt. Eine Route basiert auf der Arbeit von SCHROCK und die zweite auf der von McELWEE-WHITE.

Basierend auf McELWEE-WHITE's Route: Zu einer Lösung von **15c** (1000.0 mg, 2.031 mmol) in 60 mL Et_2O werden langsam 0.75 Äq. $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (341.6 mg, 1.523 mmol) zugegeben. Nach 4 h bei RT wird die Lösung mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Dann wird das Lösungsmittel vorsichtig unter Ölpumpenvakuum entfernt, um das flüchtige $[\text{PhCW}(\text{NMe}_2)_3]$ nicht zu entfernen. Der resultierende grau-braune Feststoff wird in kleinen Mengen kaltem Pentan aufgenommen, für 5 min gerührt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und anschließend bei 0 °C unter Ölpumpenvakuum vorsichtig getrocknet.

Das Produkt wird als hellgelbes Pulver zu 60% (493.8 mg, 1.219 mmol) Ausbeute erhalten.

Basierend auf SCHROCK's Route: Zu einer Lösung von **15c** (1000.0 mg, 2.031 mmol) in 60 mL Et₂O werden 3.05 Äq. LiNMe₂ (315.9 mg, 6.195 mmol) in Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt und dann mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig bei 0 °C unter Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in kleinen Mengen kaltem Pentan aufgenommen und für 5 min gerührt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und anschließend im kalten unter Ölpumpenvakuum vorsichtig getrocknet. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver zu 70% (576.1 mg, 1.422 mmol) Ausbeute erhalten.

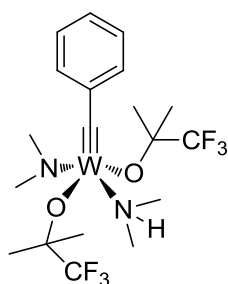
¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 3.38 (s, ²J_{NH} = 20 Hz, ³J_{WH} = Hz, 67 Hz, N(CH₃)₂), 6.92 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 7.17-7.24 (m, 2 H, Ar-CH), 7.30-7.36 (m, 2 H, Ar-CH).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 49.5 (N(CH₃)₂), 125.2 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 130.1 (s, Ar-C), 147.8 (s, *ipso*-Ar-C), 276.1 (s, W≡C).

CHN: ber. für C₁₃H₂₃N₃W: C 38.54%, H 5.72%, N 10.37%; gef.: C 38.18%, H 5.65%, N 10.13%.

4.5. Synthesevorschriften der "push-pull"-Monowolframkomplexe

4.5.1. [PhC≡W(NMe₂){OC(CF₃)Me₂]₂(HNMe₂)] (**46a**)



Zu einer Lösung von **43** (203.0 mg, 0.501 mmol) in 15 mL Pentan wird langsam 2 Äq. Trifluoro-*tert*-butanol (128.4 mg, 1.002 mmol), verdünnt in wenig Pentan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei RT gerührt. Danach erfolgt das Entfernen des Lösungsmittels unter Ölpumpenvakuum. Der Feststoff wird in wenig Et₂O aufgenommen und bei -35 °C kristallisiert. Die isolierten Kristalle

werden unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt kann als gelber, kristalliner Feststoff zu 81% (163.9 mg, 0.266 mmol) Ausbeute erhalten werden.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.26 (s, 6 H, CMe(CH₃)CF₃), 1.54 (s, 6 H, C(CH₃)MeCF₃), 2.19 (s, 6 H, HN(CH₃)₂), 2.75 (s, 3 H, NMeCH₃), 3.99 (s, 3 H, N

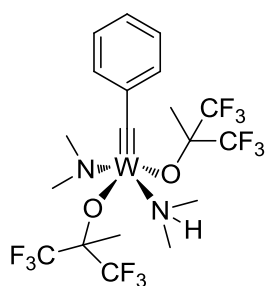
CH_3Me), 6.82 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-H), 6.98-7.01 (m, 2 H, Ar-H), 7.17-7.21 (m, 2 H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 25.6 (s, $\text{CMe}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$), 25.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{MeCF}_3$), 40.0 (br, HNMe_2), 43.4 (NMeCH_3), 59.4 (s, NCH_3Me), 79.3 (q, $J_{\text{CF}} = 27.6 \text{ Hz}$, OCCF_3), 126.0 (s, p-Ar-C), 127.8 (s, o-Ar-C), 128.0 (br, $\text{C}(\text{CF}_3)\text{Me}_2$), 129.9 (br, $\text{C}(\text{CF}_3)\text{Me}_2$), 131.2 (s, m-Ar-C), 147.5 (s, ipso-Ar-C), 271.1 (s, $\text{PhC}\equiv\text{W}$).

^{19}F -NMR (377 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -82.3 (s, $\text{C}(\text{CF}_3)\text{Me}_2$).

CHN: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$: C 37.03%, H 4.91%, N 4.55%; gef.: C 36.63%, H 4.67%, N 4.31%.

4.5.2. $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{NMe}_2)\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_2(\text{HNMe}_2)]$ (46b)



Zu einer Lösung von **43** (300 mg, 0.740 mmol) in 20 mL Pentan werden langsam 2 Äq. Hexafluoro-*tert*-butanol (269.6 mg, 1.480 mmol), verdünnt in wenig Pentan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei RT gerührt. Danach werden das Lösungsmittel und sämtliche Edukte unter Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt kann als hellbrauner Feststoff zu 94% (504.0 mg, 0.696 mmol) Ausbeute erhalten werden.

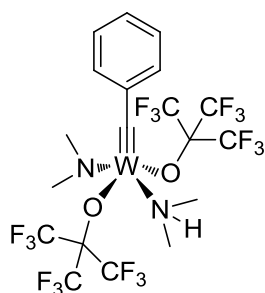
^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.57-1.60 (m, 6H, $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$), 2.25 (s, 3 H, $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{Me}$), 2.28 (s, 3 H, $\text{HNMe}(\text{CH}_3)$), 2.58 (br, 1 H, HNMe_2), 2.97 (s, 3 H, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{Me}$), 4.15 (s, 3 H, $\text{NMe}(\text{CH}_3)$), 6.89 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-CH), 7.04-7.10 (m, 2 H, Ar-CH), 7.22-7.29 (m, 2 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 19.9 (s, OCCH_3), 39.6 (s, HNCH_3), 41.7 (s, NCH_3), 59.1 (s, NCH_3), 81.2 (m, OCCF_3), 122.3 (br, CF_3), 123.1 (br, CF_3), 126.9 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 131.3 (s, Ar-C), 146.2 (s, ipso-Ar-C), 273.1 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$).

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -78.75 (q, $^4J_{\text{FF}} = 9.8 \text{ Hz}$, 6 F, CF_3) -77.54 (q, $^4J_{\text{FF}} = 9.8 \text{ Hz}$, 6 F, CF_3).

CHN: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$: C 31.51%, H 3.34%, N 3.87%; gef.: C 31.05%, H 3.28%, N 3.72%.

4.5.3. [PhC≡W(NMe₂){OC(CF₃)₃}₂(HNMe₂)] (46c)



Zu einer Lösung von **43** (134.0 mg, 0.331 mmol) in 10 mL Toluol werden langsam 2 Äq. Nonafluoro-*tert*-butanol (156.1 mg, 0.661 mmol), verdünnt in wenig Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei RT gerührt. Danach erfolgt das Entfernen des Lösungsmittels und sämtlicher Edukte unter Ölpumpenvakuum. Das Produkt wird als hell brauner Feststoff zu 94% (258.9 mg, 0.311 mmol) Ausbeute erhalten.

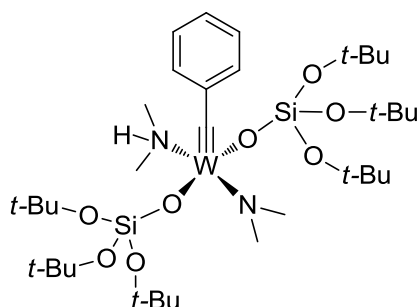
¹H-NMR (300.3 MHz, Tol-d₈): δ [ppm] = 2.31 (s, 3 H, HN(CH₃)Me), 2.33 (s, 3 H, HNMe(CH₃)), 2.79 (br, 1 H, HNMe₂), 3.10 (s, 3 H, N(CH₃)Me), 4.39 (s, 3 H, NMe(CH₃)), 6.77 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, Ar-CH), 6.98-7.08 (m, 2 H, Ar-CH), 7.11-7.20 (m, 2 H, Ar-CH).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, Tol-d₈): δ [ppm] = 40.0 (s, HNCH₃), 41.7 (s, NCH₃), 59.6 (s, NCH₃), 120.0 (br, OCCF₃), 123.9 (br, CF₃), 127.5 (s, Ar-C), 132.3 (s, Ar-C), 145.4 (s, *ipso*-Ar-C), 279.0 (s, W≡C).

¹⁹F-NMR (282.5 MHz, Tol-d₈): δ [ppm] = -73.30 (s, 18 F, CF₃).

CHN: ber. für C₁₉H₁₈F₁₈N₂O₂W: C 27.42%, H 2.18%, N 3.37%; gef.: C 27.46%, H 2.191%, N 3.32%.

4.5.4. [PhC≡W(NMe₂){OSi(O*t*-Bu)₃}₂(HNMe₂)] (47)



Zu einer Lösung von **43** (200 mg, 0.493 mmol) in 20 mL Pentan werden langsam 2 Äq. Tris(*tert*-butoxy)silanol (261.0 mg, 0.987 mmol), verdünnt in einer kleinen Menge Pentan zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei RT gerührt, unter Ölpumpenvakuum aufkonzentriert und bei -35 °C gelagert.

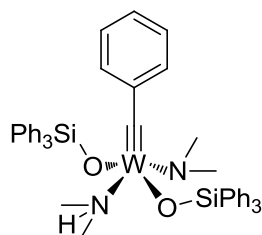
Die resultierenden orangenen Kristalle werden anschließend unter Ölpumpenvakuum getrocknet, um das Produkt mit einer Ausbeute von 85% (373.0 mg, 0.419 mmol) zu erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.47 (s, 54 H, Si(O(CH₃)₃), 2.73 (s, 3 H, HN(CH₃)Me), 2.75 (s, 3 H, HNMe(CH₃)), 3.29 (s, 3 H, N(CH₃)Me), 4.41 (s, 3 H, NMe(CH₃)), 4.86 (br, 1 H, HNMe₂), 6.77-6.85 (m, 1 H, Ar-CH), 7.24-7.33 (m, 4 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.5 ($\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$), 40.4 ($\text{HN}(\text{CH}_3)_2$), 43.3 (s, NCH_3), 60.2 (s, NCH_3), 71.9 (OCMe_3), 125.2 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 147.2 (s, *ipso*-Ar-C), 277.8 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$).

CHN: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{W}$: C 47.29%, H 8.16%, N 3.15%; gef.: C 47.40%, H 8.31%, N 2.98%.

4.5.5. $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{NMe}_2)(\text{OSiPh}_3)_2(\text{HNMe}_2)]$ (**48**)



Zu einer Lösung von **43** (175.0 mg, 0.432 mmol) in 20 mL Toluol werden 2 Äq. Triphenylsilan (238.7 mg, 0.864 mmol), gelöst in 10 mL Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel dann unter Ölpumpenvakuum abgezogen. Der dunkelgrüne Feststoff lässt sich zu 91% (358.9

mg, 0.393 mmol) Ausbeute isolieren.

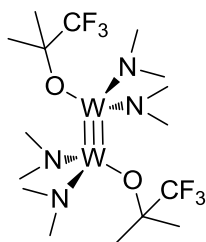
^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.13 (s, 3 H, $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{Me}$), 2.15 (s, 3 H, $\text{HNMe}(\text{CH}_3)$), 2.25 (br, 1H, HNMe_2), 2.75 (s, 3H, NMeCH_3), 3.90 (s, 3H, NMeCH_3), 6.73-6.85 (m, 3H, *p*- $\text{Ar}_{\text{Si}}\text{H}$), 6.95-7.11 (m, 4H, *p*- $\text{Ar}_{\text{Si}}\text{H}$), 7.11-7.25 (m, 14H, *p*- $\text{Ar}_{\text{Si}}\text{H}$), 7.37-7.55 (m, 1H, *p*- $\text{Ar}_{\text{Si}}\text{H}$), 7.59-7.66 (m, 1 H, Ar-H), 7.85-7.95 (m, 12 H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 40.7 (s, HNCH_3), 42.8 (s, HNCH_3), 59.8 (s, HNCH_3), 127.4 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 135.7 (s, Ar-C), 136.2 (s, Ar-C), 136.9 (s, Ar-C), 138.7 (s, Ar-C), 275.9 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$).

CHN: ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{W}$: C 61.84%, H 5.30%, N 3.07%; gef.: C 61.89%, H 5.191%, N 2.71%.

4.6. Synthesevorschriften der „push-pull“-Diwolframkomplexe

4.6.1. $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_4\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_2]$ (**50a**)

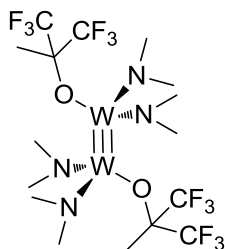


Zu einer Lösung von **13** (100 mg, 0.158 mmol) in 10 mL Toluol werden langsam 2 Äq. des Trifluoro-*tert*-butanols (40.5 mg, 0.316 mmol), verdünnt in 2 mL Toluol zugegeben und für 8 h bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff bei 120 °C und Ölpumpenvakuum sublimiert.

Das Produkt scheidet sich am wassergekühlten Sublimationsfinger als gelb-kristalliner Feststoff zu 68% (85.4 mg, 0.107 mmol) Ausbeute ab.

CHN: ber. für $C_{16}H_{30}F_{12}N_4O_2W_2$: C 24.08%, H 4.55%, N 7.02%; gef.: C 24.28%, H 4.239%, N 6.96%.

4.6.2. $[W_2(NMe_2)_4\{OC(CF_3)_2Me\}_2]$ (50b)



Zu einer Lösung von **13** (400 mg, 632.8 μ mol) in 40 mL Toluol werden langsam 2 Äq. des Hexafluoro-*tert*-butanols (230.5 mg, 1265.6 μ mol), verdünnt in 5 mL Toluol zugegeben und für 8 h bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff bei 120 °C und Ölpumpenvakuum sublimiert.

Das Produkt scheidet sich am wassergekühlten Sublimationsfinger als gelber Feststoff zu 60% (401.4 mg, 443.0 μ mol) Ausbeute ab.

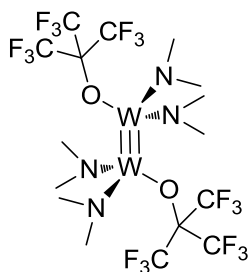
1H -NMR (600 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.75 (m, 4 H, $C(CF_3)_2CH_3$), 1.78 (m, 2 H, $C(CF_3)_2CH_3$), 2.11-2.63 (br m, 12 H, $NMeCH_3$), 3.80-4.46 (br m, 12 H, NCH_3Me).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 19.5 (s, $C(CF_3)_2CH_3$), 20.3 (s, $C(CF_3)_2CH_3$), 38.8 (s, NCH_3), 45.4 (s, NCH_3), 59.1 (s, NCH_3), 61.7 (s, NCH_3), 81.2, 81.7, 82.0, 82.2, 82.3 (s, $OCCF_3$), 123.7, 123.8, 124.0 (br, CF_3), 125.6, 125.7, 125.9 (s, CF_3).

^{19}F -NMR (377 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -78.2 (q, $^4J_{FF} = 9.4$ Hz, CF_3), -78.6 (s, CF_3), -78.9 (q, $^4J_{FF} = 9.4$ Hz, CF_3).

CHN: ber. für $C_{16}H_{30}F_{12}N_4O_2W_2$: C 21.21%, H 3.34%, N 6.18%; gef.: C 21.04%, H 3.16%, N 5.69%.

4.6.3. $[W_2(NMe_2)_4\{OC(CF_3)_3\}_2]$ (50c)

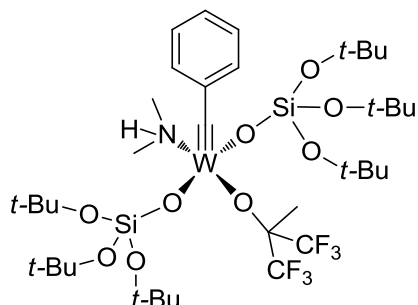


Zu einer Lösung von **13** (130 mg, μ mol) in 10 mL Toluol werden langsam 2 Äq. des Nonafluoro-*tert*-butanols (230.5 mg, 1265.6 μ mol), verdünnt in 2 mL Toluol zugegeben und für 8 h bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff bei 120 °C und Ölpumpenvakuum sublimiert. Das Produkt scheidet sich am wassergekühlten Sublimationsfinger als orange-gelber Feststoff zu 70% (mg, μ mol) Ausbeute ab.

CHN: ber. für $C_{16}H_{30}F_{12}N_4O_2W_2$: C 18.95%, H 2.39%, N 5.53%; gef.: C 19.15%, H 2.515%, N 5.54%.

4.7. Synthesevorschriften der trisubstituierten Komplexe

4.7.1. $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}\{\text{OSi}(\text{O}t\text{-Bu})_3\}_2(\text{HNMe}_2)]$ (**49**)



Zu einer Lösung von **43** (300 mg, 0.740 mmol) in 30 mL Pentan werden langsam 2 Äq. Tris(*tert*-butoxy)silanols (391.5 mg, 1.481 mmol), verdünnt in wenig Pentan zugegeben. Nach dem Rühren für 1 h bei RT wird 1 Äq. Hexafluoro-*tert*-butanol (134.8 mg, 0.740 mmol), verdünnt in wenig Pentan zugegeben.

Die Reaktionslösung wird für 2 h bei RT gerührt, anschließend unter Ölpumpenvakuum aufkonzentriert und bei -35 °C gelagert. Die orangenen Kristalle werden unter Ölpumpenvakuum getrocknet um das Produkt mit einer Ausbeute von 75% (569.7 mg, 555.3 mmol) zu erhalten.

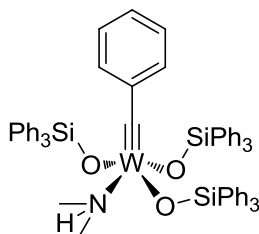
^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.44 (s, 54 H, $\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_3)_3$), 2.02 (br, 3H, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$), 2.77 (s, 3 H, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$), 2.79 (s, 3 H, $\text{HNMe}(\text{CH}_3)$) 6.68 (tt, 1 H, Ar-CH), 7.12-7.18 (m, 2 H, Ar-CH), 7.21-7.28 (m, 2 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 20.9 ($\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$), 31.5 ($\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$), 41.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 72.9 (OCMe_3), 82.6 ($\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$), 122.7 (CF_3), 126.7 (s, Ar-C), 127.0 (s, Ar-C), 133.5 (s, Ar-C), 145.1 (s, *ipso*-Ar-C), 281.0 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$).

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -76.2 (s, 6 F, CF_3).

CHN: ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{F}_6\text{NO}_9\text{Si}_2\text{W}$: C 43.32%, H 6.78%, N 1.37%; gef.: C 41.40%, H 7.02%, N 2.08%.

4.7.2. $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{HNMe}_2)]$ (**53**)



Zu einer Lösung von **43** (500 mg, 1.234 mmol) in 40 mL Toluol werden 3 Äq. Triphenylsilanols (1023.2 mg, 3.702 mmol), gelöst in 10 mL Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt und das Lösungsmittel dann unter Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 20 mL Pentan

aufgenommen, für 20 min gerührt und die Suspension anschließend filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen und anschließend unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Der okefarbende Feststoff lässt sich zu 88% (1.242 mg,

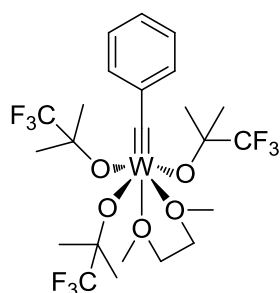
1.086 mmol) Ausbeute isolieren. Kristalle können aus einer DCM Lösung bei -35 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.80 (s, 3 H, $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{Me}$), 1.82 (s, 3 H, $\text{HNMe}(\text{CH}_3)$), 1.94 (br, 0.5 H, HNMe_2), 6.41-6.48 (m, 2H, $p\text{-Ar}_{\text{Si}}\text{H}$), 6.68 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*), 6.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 6 H, Ar-*H*), 6.98-7.08 (m, 8 H, Ar-*H*), 7.08-7.24 (m, 15 H, Ar-*H*), 7.65-7.69 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.73-7.78 (m, 2 H, Ar-*H*), 7.81-7.92 (m, 15 H, Ar-*H*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 42.3 (s, HNCH_3), 126.7 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.9 (s, Ar-C), 128.1 (s, Ar-C), 128.3 (s, Ar-C), 129.5 (s, Ar-C), 129.7 (s, Ar-C), 129.9 (s, Ar-C), 130.0 (s, Ar-C), 133.9 (s, Ar-C), 134.8 (s, Ar-C), 135.6 (s, Ar-C), 136.0 (s, Ar-C), 136.2 (s, Ar-C), 136.4 (s, Ar-C), 136.9 (s, Ar-C), 137.4 (s, Ar-C), 137.7 (s, Ar-C), 145.9 (s, Ar-C), 277.9 (s, $\text{W}\equiv\text{C}$).

CHN: ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{NO}_3\text{Si}_3\text{W}$: C 66.13%, H 5.02%, N 1.22%; gef.: C 65.75%, H 4.96%, N 1.21%.

4.7.3. $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2\}_3(\text{dme})]$ (55)



Das $\text{KOC}(\text{CF}_3)\text{Me}_2$ (3 Äq., 166.3 mg, 1.000 mmol) wird in 15 mL Et_2O vorgelegt und bei RT portionsweise mit **37b** (200.0 mg, 0.333 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die Lösung auf 5 mL eingeeengt und über Celite und mit wenig Et_2O nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird anschließend eingeeengt, bis sich merklich Feststoff absetzt, um dann die gesamte Mischung unter

Wärme zu lösen. Eine Kristallisation bei -35 °C ergibt hellbraune Kristalle, die nach dem Trocknen unter Ölpumpenvakuum zu 76% Ausbeute isoliert werden können (188.3 mg, 0.253 mmol).

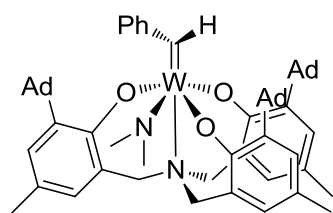
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.52-1.54 (m, 18 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$), 3.25 (s, 4 H, $-\text{OCH}_2-$), 3.28 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 6.73 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-*H*), 6.97-7.02 (m, 2 H, Ar-*H*), 7.14-7.22 (m, 2 H, Ar-*H*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 26.6 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$), 65.7 (s, $-\text{OCH}_3$), 73.2 (s, $-\text{OCH}_2-$), 83.3 (q, CF_3), 127.5 (s, $p\text{-Ar-C}$), 128.6 (s, $o\text{-Ar-C}$), 134.5 (s, $m\text{-Ar-C}$), 147.8 (s, $ipso\text{-Ar-C}$), 268.2 (s, $\text{PhC}\equiv\text{W}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = - 81.94 (s, CF_3).

CHN: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{O}_5\text{W}$: C 37.11%, H 4.47%; gef.: C 36.74%, H 4.25%.

4.7.4. [PhCH=W(NMe₂){N(^{Ad}ArO)₃}] (56)



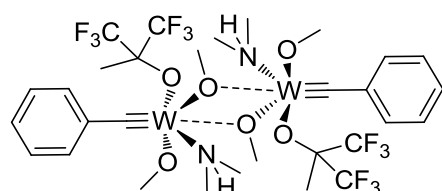
Der Komplex **43** (103,7 mg, 0.256 mmol) wird in 20 mL Toluol vorgelegt und Portionsweise unter starkem Rühren mit dem Trialkohol (200.0 mg, 0.256 mmol) versetzt. Nach 16 h bei RT wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und der verbliebene Feststoff aus Chlorobenzol kristallisiert. Die grünen Kristalle werden unter Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 69% (193.4 mg, 0.059 mmol) erhalten wird.

¹H-NMR (200 MHz, Tol): δ [ppm] = 1.68-1.69 (m, 7 H, Ad-H), 1.84-1.93 (m, 8 H, Ad-H), 2.00-2.05 (m, 3 H, Ar-CH₃), 2.11 (s, 6 H, Ar-CH₃), 2.19-2.30 (m, 15 H, Ad-H), 2.30-2.43 (m, 10 H, Ad-H), 2.53-2.56 (m, 5H, Ad-H), 4.88 (s, 3 H, NCH₃Me), 5.12 (s, 3 H, NMeCH₃), 6.27 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Ph-H), 6.46 (m, 1H, Ar-H), 6.55-6.58 (m, 1H, Ar-H), 6.66-6.68 (m, 2 H, Ph-H), 6.97-7.00 (m, 2 H, Ph-H), 7.02-7.04 (m, 1H, Ar-H), 7.10- 7.15 (m, 2 H, Ar-H), 7.35-7.38 (m, 1H, Ar-H), 8.33 (s, 1 H, W=CH

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 21.0 (s, C_p), 21.1 (s, C_p), 29.6 (s, CH₃), 29.9 (s, CH₃), 37.3 (s, C_s), 37.4 (s, C_s), 37.7 (s, C_s), 37.8 (s, C_s), 41.3 (s, C_s), 41.6 (s, C_s), 49.6 (s, NMeCH₃), 55.5 (s, C_s), 57.9 (s, C_s), 61.2 (s, C_q), 67.8 (s, NCH₃Me), 125.1 (s, C_t), 125.7 (s, Ar-C_t), 126.2 (s, C_q), 126.9 (s, C_q), 127.6 (s, C_t), 127.7 (s, C_t), 128.0 (s, C_t), 128.1 (s, C_t), 128.3 (s, C_t), 129.1 (s, C_t), 129.4 (s, C_t), 129.6 (s, Ar-C), 129.7 (s, C_t), 129.8 (s, C_t), 130.5 (s, br, C_q), 134.0 (s, Ar-C_t), 136.3 (s, C_q), 137.4 (s, C_q), 138.3 (s, C_q), 138.5 (br s, C_q), 139.6 (s, *ipso*-Ar-C_q), 140.9 (s, C_q), 152.1 (s, C_q), 157.3 (s, C_q), 161.2 (s, C_q), 283.7 (s, W=C_t).

CHN: ber. für C₆₃H₇₈N₂O₃W: C 69.09%, H 7.18%, N 2.56%; gef.: C 69.20%, H 7.51%, N 2.40%.

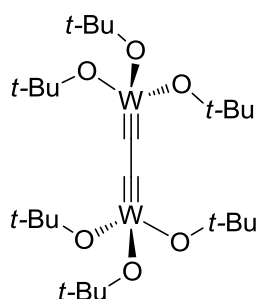
4.7.5. [PhC≡W(OMe)₂{OC(CF₃)₂Me}(HNMe₂)₂] (69)



Zu einer Lösung aus **46b** (100 mg, 0.138 mmol) und *t*-BuOH in 10 mL Pentan wird ein kleiner Überschuss an DME hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt, in wenig Toluol aufgenommen und bei -35 °C gelagert. Nach einigen Tagen bilden sich Kristalle, die für die röntgenographische Untersuchung geeignet sind.

4.8. Synthesevorschriften der Kohlenstoff-Kohlenstoffverbrückten Wolframkomplexe

4.8.1. $[(C_2)\equiv W_2(Ot-Bu)_6]$ (**57**)

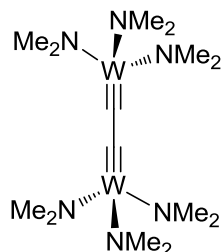


Zu einer Lösung von **14a** (1.2 g, 1.488 mmol) in 20 mL Pentan wird in etwas Pentan gelöstes 2,4-Hexadiin (116.1 mg, 1.488 mmol) zugegeben und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt als okerfarbender Feststoff zu 96% (1.19 g, 1.428 mmol) erhalten. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

1H -NMR (300 MHz, THF_{d8}): δ [ppm] = 1.46 (s, 54 H, OC(CH₃)₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, THF_{d8}): δ [ppm] = 32.8 (s, OC(CH₃)₃), 80.4 (s, OC(CH₃)₃), 271.5 (s, W≡C-C≡W).

4.8.2. $[(C_2)\equiv W_2(NMe_2)_6]$ (**58**)



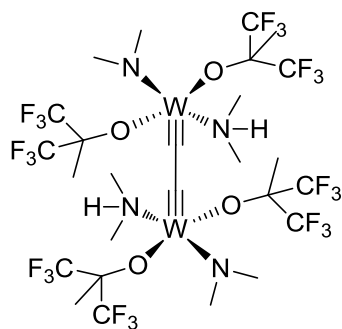
Zu einer Lösung von **57** (800 mg, 0.963 mmol) in 50 mL THF werden 6.05 Äq. LiNMe₂ (297.3 mg, 5.828 mmol), gelöst in 10 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in geringen Mengen an kaltem Pentan gerührt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit etwas kaltem Pentan gewaschen und unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt kann als hell okerfarbender Feststoff mit einer Ausbeute von 71% (448.8 mg, 0.684 mmol) erhalten werden.

1H -NMR (300 MHz, Tol): δ [ppm] = 3.34 (s, 36 H, N(CH₃)₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, Tol): δ [ppm] = 50.3 (N(CH₃)₂), 283.4 (WC).

CHN: ber. für C₁₄H₃₆N₆W₂: C 25.63%, H 5.53%, N 12.81%; gef.: C 26.32%, H 5.41%, N 12.64%.

4.8.3. $[(C_2)\equiv W_2(NMe_2)_2\{OC(CF_3)_2Me\}_4(HNMe_2)_2]$ (**59**)



Zu einer Lösung von **58** (200 mg, 304.8 μ mol) in 30 mL THF werden langsam 4 Äq. Hexafluoro-*tert*-butanol (222.0 mg, 1.219 mmol), verdünnt in 5 mL THF zugetropft und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum abgezogen, wobei ein hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (351.1 mg, 0.27

mmol) erhalten wird.

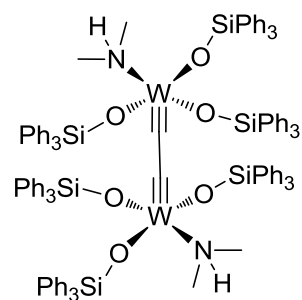
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.50 (*br*, 12H, $C(CF_3)_2CH_3$), 2.23 (*s*, 6 H, $HN(CH_3)Me$), 2.25 (*s*, 6 H, $HNMe(CH_3)$), 2.43 (*br*, 2 H, $HNMe_2$), 2.84 (*s*, 6 H, $N(CH_3)Me$), 4.14 (*s*, 6 H, $NMe(CH_3)$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 19.7 (*s*, $OCCH_3$), 39.7 (*s*, $HNCH_3$), 43.2 (*s*, NCH_3), 60.2 (*s*, NCH_3), 81.7 (*m*, $OCCF_3$), 122.1 (*br*, CF_3), 122.9 (*br*, CF_3), 125.9 (*br*, CF_3), 126.8 (*br*, CF_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -78.39 (*q*, $^4J_{FF} = 9.8$ Hz, 6 F, CF_3), -77.13 (*q*, $^4J_{FF} = 9.8$ Hz, 6 F, CF_3).

CHN: ber. für $C_{26}H_{38}F_{24}N_4O_4W_2$: C 24.13%, H 2.96%, N 4.33%; gef.: C 23.12%, H 2.74%, N 4.08%.

4.8.4. $[(C_2)\equiv W_2(OSiPh_3)_6(HNMe_2)_2]$ (**60**)



Zu einer Lösung von **59** (200 mg, 0.305 mmol) in 30 mL Toluol werden 6 Äq. Triphenylsilanol (505.5 mg, 1.829 mmol), gelöst in Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei RT gerührt bevor sie unter Ölpumpenvakuum aufkonzentriert wird. Anschließend wird die Suspension filtriert und mehrmals mit wenig Toluol gewaschen. Nachdem der Filterkuchen unter

Ölpumpenvakuum getrocknet wird, kann das Produkt zu 74% (481.4 mg, 0.226 mmol) als türkises Pulver isoliert werden.

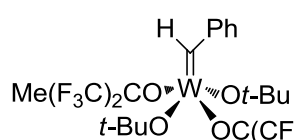
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.58 (*s*, 6 H, $HN(CH_3)Me$), 1.60 (*s*, 6 H, $HNMe(CH_3)$), 2.54 (*br*, 2H, $HNMe_2$), 6.67-6.75 (*m*, 12 H, $Ar_{Si}H$), 6.83-6.92 (*m*, 28 H, $Ar_{Si}H$), 7.10-7.18 (*m*, 15 H, $Ar_{Si}H$), 7.37-7.43 (*m*, 35 H, $Ar_{Si}H$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 43.7 (s, HNCH_3), ($\text{Ar}_{\text{Si}}\text{C}$) 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.2, 128.9, 129.0, 129.4, 129.6, 129.8, 130.1, 135.0, 135.2, 135.7, 135.9, 136.4, 136.9, 137.8, 292.1 ($\text{W}\equiv\text{C}$).

CHN: ber. für $\text{C}_{114}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_6\text{W}_2$: C 64.15%, H 4.91%, N 1.31%; gef.: C 64.73%, H 5.03%, N 1.22%.

4.9. Synthesevorschriften gemischter (Hexafluoro-*tert*-butoxy) $_3$ - n (*tert*-butoxy) $_n$ wolfram(VI)-Benzylidinkomplexe

4.9.1. $[\text{PhCH}=\text{W}(\text{O}t\text{-Bu})_2\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_2]$ (62)



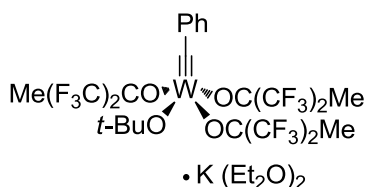
Zu einer Lösung von **15c** (500 mg, 1.016 mmol) in 40 mL Hexan werden 2 Äq. des $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ (370 mg, 2.031 mmol), verdünnt in 5 mL Hexan zugegeben. Die

Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Vakuum stark eingeeengt und bei -35°C gelagert. Die erhaltenen rot-braunen Kristalle können röntgenographisch untersucht werden. Eine genaue Angabe zur Ausbeute kann auf Grund eines Produktgemisches nicht gemacht werden.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 10.06 (s, $^2J_{\text{WH}} = 5.6$ Hz, 1 H, CHPh) 7.38-7.17 (m, 2 H, Ar-CH), 6.91-6.71 (m, 2 H, Ar-CH), 6.59 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, Ar-CH), 1.46-1.36 (m, 18 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.36-1.31 (m, 6 H, $\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)$) ppm.

^{19}F -NMR (188 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -75.16 (q, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$ Hz, 6 F, CF_3), -76.61 (q, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$ Hz, 6 F, CF_3) ppm.

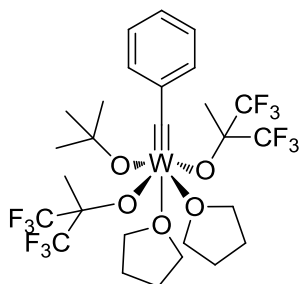
4.9.2. $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_3(\text{O}t\text{-Bu})][\text{K}(\text{Et}_2\text{O})]$ (63)



Zu einer Lösung von **38b** (200.0 mg, 220.7 μmol) in 20 mL Et_2O wird 1 Äq. $\text{KO}t\text{-Bu}$ (24.8 mg, 220.7 μmol), verdünnt in 4 mL Et_2O zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei RT gerührt, unter Ölpumpenvakuum ein-

geengt und über Celite filtriert. Die anschließende Lagerung des Filtrats bei -35°C führt zu wenigen orangenen Kristallen, die röntgenographisch analysiert wurden.

4.9.3. $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_2(\text{Ot-Bu})(\text{thf})_2]$ (**lc-thf₂**)



Der isolierte Feststoff von **63** wird aus THF kristallisiert. Aus der stark konzentrierten Lösung können genug gelbe Einkristalle isoliert werden, um damit röntgenographische Untersuchungen durchzuführen.

4.10. Arbeitsvorschriften für die Metathesen und Produktbestimmung

4.10.1. Metathese des internen Alkins 3-Pentynylbenzylether mit Molekularsieb bei RT

In einem 5 mL Rundkolben werden in der Glovebox Molekularsieb 5 Å (250 mg), *n*-Dekan (0.05 mL) und das Substrat 3-Propinylbenzylether (0.25 mmol) in Toluol gelöst (1.5 mL). Anschließend wird der Katalysator (1 mol%, 1.5 µmol, 0.5 mol% für die Komplexe **50a-c**, 0.75 µmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 3 h bei RT gerührt. Vor und exakt nach der Zugabe des Katalysators werden Proben nach bestimmten Zeitintervallen (z.B. 0.05 mL zu den Zeitpunkten 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 120 und 180 min) entnommen, über wenig Aluminiumoxid filtriert und mit viel Et₂O gespült. Die Proben werden gaschromatographisch untersucht. Zusätzlich werden die Reaktionsmischungen nach der letzten Probe über wenig Celite und dann Aluminiumoxid filtriert und mit Et₂O nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt in THF gelöst und anschließend mittels GPC untersucht.

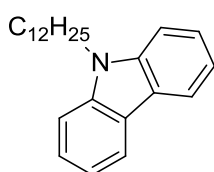
4.10.2. Metathese des terminalen Alkins 3-Butinylbenzylether mit Molekularsieb bei RT

In einem 5 mL Rundkolben werden in der Glovebox Molekularsieb 5 Å (250 mg), *n*-Dekan (0.05 mL) und das Substrat 3-Butinylbenzylether (0.25 mmol) in Toluol gelöst (12 mL). Anschließend wird der Katalysator **55** (1 mol%, 2.5 µmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 3 h bei RT gerührt. Vor und exakt nach der Zugabe des Katalysators werden Proben nach bestimmten Zeitintervallen (0.25 mL zu den Zeitpunkten 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 120 und 180 min) entnommen, über wenig Alumi-

niumoxid filtriert und mit viel Et₂O gespült. Die Proben werden gaschromatographisch untersucht. Zusätzlich wird die Reaktionsmischung nach der letzten Probe über wenig Celite und dann Aluminiumoxid filtriert und mit Et₂O nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt in THF gelöst und anschließend mittels GPC untersucht.

4.11. Depolymerisation von Polycarbazol

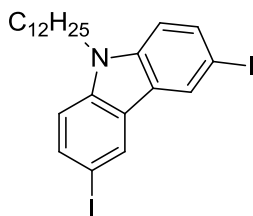
4.11.1. 9-Dodecylcarbazol



Eine Mischung aus Carbazol (1 Äq., 22.7 g, 135.8 mmol), 1-Bromododecan (1.5 Äq., 249.23 g, 34.5 mL, 201.8 mmol) und gemahlener NaOH (1.7 Äq., 9.1 g, 227.1 mmol) wird in 200 mL trockenem Aceton unter Argonatmosphäre 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Et₂O aufgenommen und anschließend mit je 100 mL Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wird das braune Öl säulenchromatographisch über Flashgel (Hexan/Ethylacetat 19:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als bescharbener Feststoff zu 72% (32.8 g, 97.8 mmol) isoliert.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.04-7.10 (m, 8H, Ph-*H*), 4.21 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.80 (quin, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.15 (s, 18H, CH₂), 0.80 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃).

4.11.2. 3,6-Diiodo-9-dodecylcarbazol

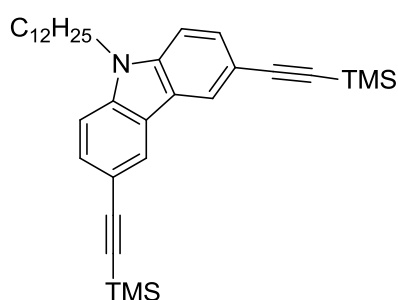


Eine Mischung aus 9-Dodecylcarbazol (1 Äq., 45.5 g, 135.8 mmol), KI (1.3 Äq., 24.6 g, 178.3 mmol) und KIO₃ (1.3 Äq., 38.2 g, 178.3 mmol) wird mit aufgesetztem Rückflusskühler in 600 mL Essigsäure für 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Gemisch wird über Celite filtriert und die Feststoffe 24 h lang mit DCM extrahiert. Nach dem Entfernen des Feststoffs wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wird mit Ethanol gewaschen und unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Es

werden 93% (74 g, 126.3 mmol) eines ockerfarbenen Feststoffs als Produkt gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.22-7.04 (m, 6H, Ph-*H*), 4.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2), 1.71 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 1.14 (s, 18H, CH_2), 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3).

4.11.3. 3,6-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-9-tetradecylcarbazol



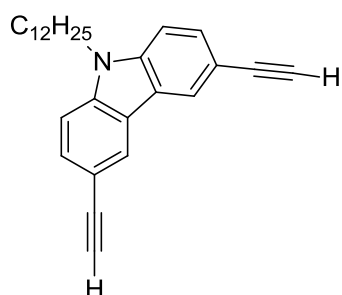
3,6-Diiodo-9-dodecylcarbazol (1 Äq., 5.41 g, 9.2 mmol) wird mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.27 g, 0.37 mmol, 0.04 Äq) und CuI (0.071 g, 0.37 mmol, 0.04 Äq) in 18 mL Et_3N und 23 mL THF unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird TMS-Acetylen (10 Äq., 9.05 g, 92.1 mmol) über 10 min zugetropft und das Gemisch für

22 h bei RT gerührt. Dieses wird danach filtriert, der feste Rückstand mit 100 mL EA gewaschen und die vereinigten organischen Phasen unter Ölpumpenvakuum eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (EA/Hexan 1:19) aufgereinigt und am HV getrocknet. Es werden 86% (4.18g, 7.9 mmol) eines braun/gelben Öls gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.01-7.06 (m, 6H, Ph-*H*), 4.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 1.63 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 1.03 (s, 18H, CH_2), 0.10 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.5 (NC), 129.9 (CH), 124.6 (CH), 122.3 (NCC), 113.8 (SiCCC), 108.8 (CH), 106.3 (SiCC), 92.0 (SiC), 43.4 (NCH_2), 31.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2$), 31.6 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.6 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 29.5 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 29.4 ($\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$), 29.3 ($\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$), 28.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2$), 27.2 ($\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2$), 26.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2$), 22.7 ($\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$), 14.2 (CH_3), 0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

4.11.4. 3,6-Diethynyl-9-tetradecylcarbazol



Zu einer Lösung von 3,6-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9-dodecylcarbazol (1 Äq., 5.2 g, 10 mmol) in Ethanol (400 mL) wird NaOH (2 Äq., 0.8 g, 20 mmol) in 11 mL H_2O zugegeben und das Gemisch für 1 h bei RT gerührt. Das LSM wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 300 mL

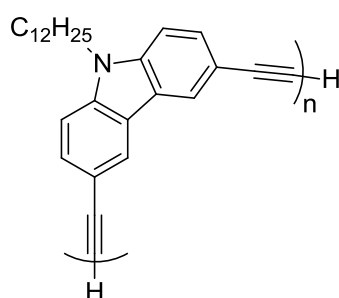
Chloroform aufgenommen und zwei Mal mit je 150 mL dest. H₂O gewaschen. Die ver. org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und an Kieselgel (Ethylacetat/Hexan 1:19, R_f = 0.47) aufgereinigt. Es werden 63% (2.4 g, 6.3 mmol) eines braunen, öligen Feststoffs als Produkt erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.04-7.08 (m, 6 H, Ph-*H*), 4.07 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, NCH₂), 2.90 (s, 2H, CCH), 1.65 (quin, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.04 (s, 18H, CH₂), 0.70 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.6 (NC), 130.2 (CH), 124.8 (CH), 122.3 (NCC), 112.8 (CCCH), 109.0 (CH), 75.5 (CCH), 43.3 (NCH₂), 31.9 (N(CH₂)CH₂), 29.6 (N(CH₂)₂CH₂), 29.5 (N(CH₂)₃CH₂), 29.4 (N(CH₂)₄CH₂), 29.3 (N(CH₂)₅CH₂), 28.9 (N(CH₂)₆CH₂), 27.2 (N(CH₂)₇CH₂), 22.7 (N(CH₂)₁₀CH₂), 14.1 (CH₃).

GPC (THF): Monomer: *M_n* = 916 Da, *M_w* = 933 Da, PDI = 1.00, Ret. Vol. 18.5 mL.

4.11.5. Langkettiges Polycarbazol



TMEDA (0.024 Äq., 5.8 mg, 0.050 mmol) und CuI (0.024 Äq., 9.5 mg, 0.050 mmol,) werden in 10 mL Toluol vorgelegt. Das 3,6-Diethinyl-9-tetradecylcarbazol (694.4 mg, 1.810 mmol) wird zugegeben. Das Gemisch wird bei 70 °C für 2 h unter Sauerstoffatmosphäre und anschließend für 22 h in Luft gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das

Gemisch durch tropfenweise Zugabe zu 150 mL Methanol ausgefällt. Danach folgt die Filtration und das Waschen des Feststoffs mit wenig Methanol. Dieser wird zwei Mal mit DCM überschichtet, wobei das Lösungsmittel nach 1 h wieder abgenommen wird. Anschließend wird der Feststoff in einem Toluol/THF Gemisch aufgeschlämmt, erneut in Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 36% (250 mg, 0.652 mmol) eines hellbraunen Feststoffs gewonnen.

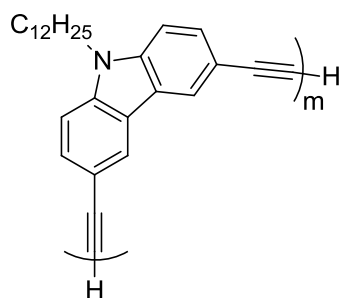
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.07 (br, 2 H, Ph-*H*), 7.59 (br, 2 H, Ph-*H*), 7.19 (br, 2 H, Ph-*H*), 4.08 (br, 2 H, NCH₂), 1.74 (br, 2H, NCH₂CH₂), 1.21 (br, 18H, CH₂), 0.85 (br, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.4 (NC), 130.4 (CH), 125.0 (CH), 122.1 (NCC), 112.6 (CC=C), 109.0 (CH), 82.5 (CC=C), 73.2 (CC=C), 43.1 (NCH₂),

31.9 (N(CH₂)CH₂), 29.6 (N(CH₂)₂CH₂), 29.5 (N(CH₂)₃CH₂), 29.5 (N(CH₂)₄CH₂), 29.3 (N(CH₂)₅CH₂), 28.8 (N(CH₂)₆CH₂), 27.2 (N(CH₂)₇CH₂), 22.6 (N(CH₂)₁₀CH₂), 14.1 (CH₃).

GPC (THF): Polymer: *Mn* = 27.9 kDa, *Mw* = 47.8 kDa, PDI = 1.70, Ret. Vol. 12.5-14.5 mL.

4.11.6. Kurzkettiges Polycarbazol

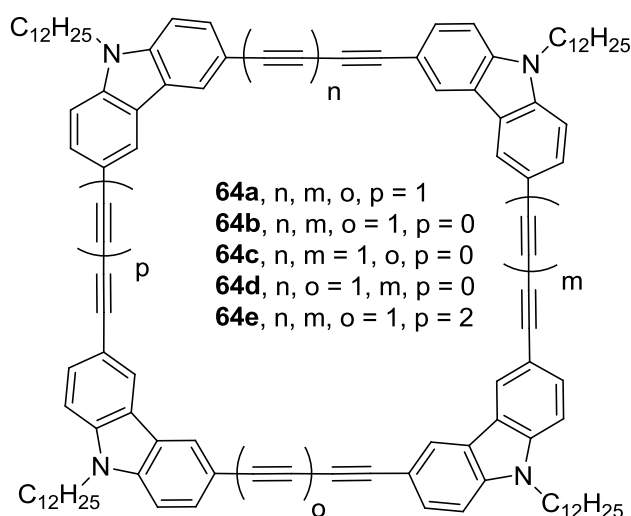


Das Carbazolmonomer (1 Äq., 695 mg, 1.812 mmol), TMEDA (0.024 Äq., 5.8 mg, 0.050 mmol) und CuI (0.024 Äq., 9.5 mg, 0.050 mmol) werden in 10 mL Toluol vorgelegt. Das Gemisch wird bei 70 °C für 2 h unter Sauerstoffatmosphäre und anschließend für 22 h in Luft gerührt.

Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch durch tropfenweise Zugabe zu 150 mL Methanol ausgefällt. Nach der Filtration und dem Waschen des Feststoffs in wenig Methanol, wird dieser zwei Mal mit DCM überschichtet. Dabei erfolgt die Abnahme des Lösungsmittels nach 1 h. Das Polymer wird unter Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei anschließend 70% (468.5 mg, 1.221 mmol) eines braunen Feststoffs erhalten werden.

GPC (THF): Polymer: *Mn* = 12.0 kDa, *Mw* = 21.4 kDa, PDI = 1.78, Ret. Vol. 12.5-17.0 mL.

4.11.7. Depolymerisation des langkettigen Polycarbazols



Polycarbazol (1 Äq., 50 mg, 0.13 mmol) wird mit **29a** unter Argonatmosphäre in 3 mL Toluol vorgelegt. Nach 22 h wird das Gemisch über Aluminiumoxid gefiltert und am HV getrocknet. Es werden 60% (30 mg, 0.07 mmol) eines hellbraunen Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, thf-d_8): δ [ppm] = 8.52-8.34 (m, 2H, Ph-*H*), 7.73-7.49 (m, 4H, Ph-*H*), 4.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 1.89 (br, 2H, NCH_2CH_2), 1.47-1.17 (m, 18H, CH_2), 0.89 (t, 3H, CH_3).

GPC (THF): Tetramer: $M_n = 2.4$ kDa, $M_w = 2.4$ kDa, PDI = 1.00, Ret. Vol. 16.8 mL.

MALDI-TOF m/z = 1476.94, 1500.94, 1524.94, 1548.94.

4.11.8. Depolymerisation des kurzkettigen Polycarbazols

Das kurzkettige Polycarbazol (100 mg, 0.26 mmol) wird mit **29a** unter Argonatmosphäre in 10 mL Toluol vorgelegt und bei RT gerührt. Nach 30 min werden 1 mL der Reaktionslösung unter Argon Gegenstrom entnommen. Anschließend wird zusätzlich 5 wt% an Katalysator der Reaktionsmischung zugeführt und weitergerührt. Es werden drei weitere Proben der nun insgesamt 15 wt% an Katalysator enthaltenden Mischung nach insgesamt 60 min, 80 min und 120 min entnommen. Der Reaktionsmischung werden dann weitere 5 wt% an Katalysator hinzugefügt und weitergerührt. Nach insgesamt 150 und 180 min wird der nun 20 wt% an Katalysator enthaltenden Mischung weitere Proben zu je 1 mL entnommen. Alle Proben werden sofort nach der Entnahme über wenig Aluminiumoxid gesäult und mit Toluol nachgewaschen. Die Proben werden am Rotationsverdampfer von Toluol befreit und anschließend jeweils in 4 mL THF aufgenommen. Die Probenlösungen werden zu gleichen Mengen aufgeteilt und in jeweils zwei GPC-Gläschen gefüllt. Die aufgeteilten Proben dienen zur Untersuchung mittels GPC und MALDI-TOF.

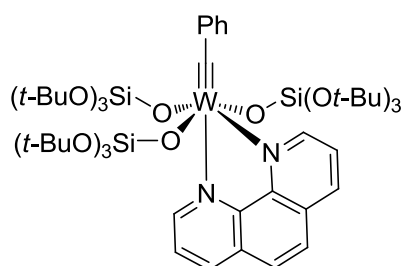
GPC (THF): Makrozyklen nach Säule: $M_n = 2.7$ kDa, $M_w = 3.1$ kDa, PDI = 1.15, Ret. Vol. mL. 14.5- 18.4 mL.

MALDI-TOF m/z = 1500.94, 1524.94, 1881.00, 1906.23.

GPC (THF): Tetramer ausgefällt aus THF bei -38 °C: $M_n = 2.4$ kDa, $M_w = 2.4$ kDa, PDI = 1.00, Ret. Vol. mL. 16.8 mL.

MALDI-TOF m/z = 1500.94, 1524.94.

4.11.9. [PhC≡W{OSi(O*t*-Bu)₃}(phen)] (67)



Der Komplex **29a** (150 mg, 0.141 mmol) wird in wenig DCM (5 mL) vorgelegt und mit festem 1,10-Phenanthrolin (25.4 mg, 0.141 mmol) bei RT versetzt. Nach einer Stunde rühren, wird die Lösung eingeeengt und bei -35 °C unter Luftatmosphäre gelagert. Das

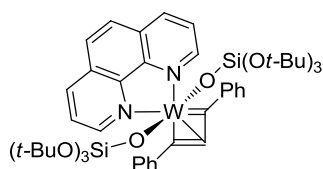
Produkt kann in Form roter Kristalle aus der Lösung isoliert werden, wobei nach dem Trocknen unter Ölpumpenvakuum in 95% (166.6 mg, 0.134 mmol) Ausbeute erhalten wird.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.10 (s, 54 H, C(CH₃)₃), 1.68 (s, 27 H, C(CH₃)₃), 6.72 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz 1 H, p-Ph-H), 7.11-7.23 (m, 4 H, o und m-Ph-H), 7.47 (m, 1 H, Phen-H), 7.50 (m, 1 H, Phen-H), 7.53 (m, 2 H, Phen-H), 7.65-7.70 (m, 2 H, Phen-H), 9.89 (dd, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, Phen-H), 10.15 (dd, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, Phen-H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 31.8 (s, 2 CMe₃), 32.5 (s, CMe₃), 71.0 (s, 2 CMe₃), 72.3 (s, CMe₃), 122.9 (s, Phen-CH), 125.5 (s, Ar-CH), 125.6 (s, Phen-CH), 125.7 (s, Phen-CH), 126.4 (s, Phen-CH), 127.6 (s, Ar-CH), 129.3 (s, Phen-C), 129.5 (s, Phen-C), 136.3 (s, Phen-CH), 137.1 (s, Phen-CH), 137.2 (s, Ar-CH), 143.8 (s, Phen-C), 144.1 (s, Phen-C), 145.4 (s, ipso-Ar-C), 148.9 (s, Phen-CH), 160.1 (s, Phen-CH), 281.0 (s, PhC≡W).

CHN: ber. für C₅₅H₉₄N₂O₁₂Si₃W: C 53.13%, H 7.62%, N 2.25%; gef.: C 53.19%, H 7.61%, N 2.19%.

4.11.10. [(PhC)₂CW{OSi(O*t*-Bu)₃}(phen)] (68)



In einem Schnappdeckelglas wird **29a** (50 mg, 0.047 mmol) vorgelegt und in wenig DCM gelöst. Zu der Lösung wird ein Tropfen Phenylacetylen hinzugegeben, die Lösung schnell vermischt und nach wenigen Sekunden mit dem 1,10-

Phenanthrolin (8.5 mg, 0.047 mmol) versetzt, das bis zur Lösung gerührt wird. Das Gemisch wird anschließend bei -35 °C gelagert, wobei nach einigen Tagen rote Einkristalle erhalten werden können. Diese werden röntgenographisch untersucht.

4.12. Kristallographische Tabellen

	43	43	49
Summenformel	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ W	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ W	C ₃₇ H ₆₉ F ₆ NO ₉ Si ₂ W
Molekulargewicht	405.19	405.19	1025.96
Temperatur [K]	130(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorombisch	Orthorombisch	Triklin
Raumgruppe	Pnma	Pbca	P-1
a [Å]	13.3506(7)	14.7266(4)	14.0670(4)
b [Å]	9.7685(5)	12.4418(3)	14.2190(3)
c [Å]	11.9225(7)	16.4752(4)	24.1729(6)
α [°]	90	90	89.846(2)
β [°]	90	90	89.151(2)
γ [°]	90	90	89.277(2)
V [Å ³]	1554.89(15)	3018.68(13)	4834.1(2)
Z	4	8	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.731	1.783	1.410
μ [mm ⁻¹]	7.415	7.638	2.508
Kristallgröße [mm ³]	0.12 x 0.08 x 0.03	0.22 x 0.04 x 0.03	0.20 x 0.18 x 0.04
Thetabereich [°]	2.29 - 29.31	2.47 - 30.03	2.18 - 30.97
Gem. Reflexe	23808	68941	287781
Unabh. Reflexe [R(int)]	2151{0.0887}	4402{0.0673}	28883 [0.0930]
GoF	1.081	1.051	1.078
R mit I > 2σ(I)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0589	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0356	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0833
R mit den gesamten Daten	R1 = 0.0689, wR2 = 0.0660	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0406	R1 = 0.0785, wR2 = 0.0940
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.737 und -1.117	0.794 und -0.789	2.244 und -1.519
Strukturlösung	M. Freytag	M. Freytag	M. Fresytag
Strukturname	dany13	dany17	dany21

	50b	53	55
Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ F ₁₂ N ₄ O ₂ W ₂	C _{66.50} H ₆₄ Cl ₇ NO ₃ Si ₃ W	C ₂₃ H ₃₃ F ₉ O ₅ W
Molekulargewicht	906.14	1441.46	744.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n
a [Å]	9.7793(5)	32.944(3)	10.3723(3)
b [Å]	10.4305(5)	19.5586(5)	24.7991(6)
c [Å]	13.3055(6)	26.978(2)	10.6518(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.010(5)	131.101(14)	96.762(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1322.37(11)	13098.7(16)	2720.84(13)
Z	2	8	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.276	1.462	1.817
μ [mm ⁻¹]	8.797	6.779	4.339
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.08 x 0.06	0.15 x 0.10 x 0.05	0.22 x 0.20 x 0.18
Thetabereich [°]	2.35 - 30.84	3.35 - 75.93	2.53 - 31.10
Gem. Reflexe	33998	106986	70566
Unabh. Reflexe [R(int)]	3956 [0.0661]	13508 [0.0604]	8108 [0.0568]
GoF	1.065	1.039	1.077
R mit I > 2σ(I)	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0439	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1168	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0449
R mit den gesamten Daten	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0476	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1229	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0475
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.036 und -1.320	4.066 und -1.698	1.201 und -0.785
Strukturlösung	M. Freytag	M. Freytag	M. Freytag
Strukturname	dany12	dany22	dany29

	58	62	IC-(thf)₂
Summenformel	C ₁₆ H ₄₀ N ₆ O _{0.50} W ₂	C ₂₃ H ₃₀ F ₁₂ O ₄ W	C ₂₇ H ₃₆ F ₁₂ O ₅ W
Molekulargewicht	692.24	782.32	852.41
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Trigonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	R-3c	P2 ₁	P-1
a [Å]	19.7231(7)	9.9831(2)	10.6731(2)
b [Å]	19.7231(7)	15.3820(3)	11.9067(3)
c [Å]	34.8791(14)	18.5745(3)	12.3643(2)
α [°]	90	90	87.001(2)
β [°]	90	91.951(2)	84.776(2)
γ [°]	120	90	84.990(2)
V [Å ³]	11750.2(8)	2850.64(9)	1557.21(6)
Z	18	4	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.761	1.823	1.818
μ [mm ⁻¹]	8.815	4.158	3.816
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.10 x 0.05	0.25 x 0.20 x 0.10	0.20 x 0.18 x 0.08
Thetabereich [°]	2.62 - 31.02	2.19 - 30.97	2.33 - 31.01
Gem. Reflexe	79498	158403	144320
Unabh. Reflexe [R(int)]	3989 [0.0742]	16968 [0.0596]	9423 [0.0487]
GoF	1.097	1.053	1.073
R mit I > 2σ(I)	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0493	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0623	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0419
R mit den gesamten Daten	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0517	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0644	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0429
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.984 und -0.684	1.582 und -0.768	0.995 und -0.955
Strukturlösung	M. Freytag	M. Freytag	M. Freytag
Strukturname	dany27	dany20	dany 32

	67	68	69
Summenformel	$C_{56.50}H_{94}Cl_{4.50}N_2O_{12}Si_3$ WD _{1.5}	$C_{52}H_{74}Cl_2N_2O_8S$ i ₂ W	$C_{33.50}H_{46}F_{12}N_2O$ 6W ₂
Molekulargewicht	1424.00	1166.06	1168.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn	P-1	Aba2
a [Å]	41.5312(7)	10.6554(2)	20.7469(2)
b [Å]	18.0984(3)	13.4673(2)	17.0118(3)
c [Å]	18.0598(2)	20.3902(4)	23.0567(5)
α [°]	90	90.219(2)	90
β [°]	90	92.751(2)	90
γ [°]	90	108.732(2)	90
V [Å ³]	13574.7(4)	2767.23(9)	8137.7(2)
Z	8	2	8
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.392	1.399	1.907
μ [mm ⁻¹]	1.987	2.278	5.748
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.25 x 0.20	0.28 x 0.22 x 0.18	0.20 x 0.10 x 0.08
Thetabereich [°]	2.17 - 30.18	2.21 - 30.91	2.39 - 28.28
Gem. Reflexe	232757	170545	96003
Unabh. Reflexe [R(int)]	232757 [0.0458]	16482 [0.0388]	10112{0.0467}
GoF	1.184	1.085	1.125
R mit I > 2σ(I)	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1219	R1 = 0.0210, wR2 = 0.0470	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0535
R mit den gesamten Daten	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1257	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0489	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0555
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.804 und -2.223	1.345 und - 0.747	1.109 und - 1.476
Strukturlösung	M. Freytag	M. Freytag	M. Freytag
Strukturname	dany06	dany08	dany15

69

Summenformel	$C_{30}H_{42}F_{12}N_2O_6W_2$
Molekulargewicht	1122.36
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	10.7979(4)
b [Å]	10.3377(4)
c [Å]	17.2572(7)
α [°]	90
β [°]	100.054(4)
γ [°]	90
V [Å ³]	1896.77(13)
Z	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.965
μ [mm ⁻¹]	6.160
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.12 x 0.10
Thetabereich [°]	2.31- 30.80
Gem. Reflexe	48622
Unabh. Reflexe [R(int)]	5703 [0.0647]
GoF	1.072
R mit $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0642
R mit den gesamten Daten	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0694
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.466 und -1.137
Strukturlösung	M. Freytag
Strukturname	dany16

5. Literatur

- [1] W. Kaminsky, *Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization. Recent results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*, Springer, Berlin, **1999**.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [3] V. G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 213.
- [4] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545; b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 76, 765.
- [5] a) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337; b) H. S. Eleuterio, *Chem. Abstr.* **1961**, 1957; c) G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 723 d) G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163.
- [6] a) N. Calderon, *Chem. Eng. News* **1967**, 45, 51; b) N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3327.
- [7] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170.
- [8] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [9] a) T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4247; b) T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4251; c) J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605; d) T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 606; e) T. J. Katz, W. H. Hersh, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 585.
- [10] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592.
- [11] T. J. Katz, R. Rothchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2519.
- [12] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1903.
- [13] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [14] a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833; b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808.
- [15] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796.
- [16] a) R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265; b) R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478.

- [17] a) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423; b) J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373.
- [18] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [19] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [20] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704; c) D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [21] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [22] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [23] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953; c) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751; d) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
- [24] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- [25] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- [26] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741.
- [27] "The Nobel Prize in Chemistry 2005". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 3 Apr **2017**.
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/>
- [28] F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1968, 1548.
- [29] a) A. Mortreux, M. Blanchard, *Chem. Commun.* **1974**, 786; b) A. Mortreux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1976**, *1*, 101; c) A. Mortreux, J. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 73; d) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4967; e) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 97; f) A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93.

- [30] D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6774.
- [31] a) J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932; b) J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75; c) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645.
- [32] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249.
- [33] a) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808; b) M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 1554; c) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563; d) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 1411.
- [34] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987.
- [35] a) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6794; b) M. H. Chisholm, B. K. Conroy, B. W. Eichhorn, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Polyhedron* **1987**, *6*, 783.
- [36] a) M. H. Chisholm, M. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5625; b) F. A. Cotton, B. R. Stults, J. M. Troup, M. H. Chisholm, M. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1242; c) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, M. Millar, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2244; d) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4477; e) M. H. Chisholm, M. Extine, F. A. Cotton, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4683; f) M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 782; g) J. A. Connor, G. Pilcher, H. A. Skinner, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7738; h) M. H. Chisholm, M. W. Extine, R. L. Kelly, W. C. Mills, C. A. Murillo, L. A. Rankel, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1673; i) V. Kolesnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3257.
- [37] a) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3554; b) M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2266; c) M. Akiyama, D. Little, M. H. Chisholm, D. A. Haitko, F. A. Cotton, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2504; d) F. A. Adediji, K. J. Cavell, S. Cavell, J. A. Connor, G. Pilcher, H. A. Skinner, M. T. Zafarani-Moattar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 603; e) M. J. Chetcuti, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. Leonelli, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1983**, 105, 292; f) M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1985**, 4, 383; g) T. W. Coffindaffer, G. P. Niccolai, D. Powell, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3572; h) T. W. Coffindaffer, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1643; i) P. R. Sharp, M. T. Rankin, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1508; j) M. H. Chisholm, I. P. Parkin, J. C. Huffman, W. B. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 920; k) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Parkin, W. E. Streib, *Polyhedron* **1990**, 9, 2941; l) M. H. Chisholm, I. P. Parkin, J. C. Huffman, E. M. Lobkovsky, K. Folting, *Polyhedron* **1991**, 10, 2839; m) M. H. Chisholm, K. S. Kramer, J. D. Martin, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4469; n) I. P. Parkin, K. Folting, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2343; o) R. N. Grimes (Hrsg.), *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1992**; p) M. H. Chisholm, K. Folting, S. T. Haubrich, J. D. Martin, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 17; q) V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 203; r) K. Su, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 588; s) M. H. Chisholm, K. Folting, D.-D. Wu, *Chem. Commun.* **1998**, 379; t) U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 299; u) M. H. Chisholm, K. Folting, W. E. Streib, D.-D. Wu, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5219; v) M. IJsselstijn, *Synthesis of conformationally restricted [beta]-turn mimics*, S.l.:s.n., **2006**.
- [38] T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, D. B. Tiedtke, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, *Polyhedron* **1998**, 17, 705.
- [39] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, 74.
- [40] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4291.
- [41] I. Feinstein-Jaffe, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, 4, 1189.
- [42] a) C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4999; b) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science (New York, N.Y.)* **1995**, 268, 861; c) C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 709.
- [43] C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777.
- [44] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9453.
- [45] a) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5299; b) J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5003.

- [46] a) A. Fürstner, M. Bindl, L. Jean, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *48*, 9275; b) A. Fürstner, D. de Souza, L. Turet, M. D. B. Fenster, L. Parra-Rapado, C. Wirtz, R. Mynott, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 115; c) A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762; d) A. Fürstner, O. Larionov, S. Flugge, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5545; e) A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758; f) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1234.
- [47] J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351.
- [48] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 832.
- [49] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329.
- [50] a) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796; b) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863; c) W. Zhang, S. M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198.
- [51] a) X. Wu, M. Tamm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 82; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794; c) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116.
- [52] W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93.
- [53] S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047.
- [54] S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *45*, 8890.
- [55] X. Wu, C. G. Daniliuc, C. G. Hrib, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4147.
- [56] S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 981.
- [57] S. Beer, K. Brandhorst, C. G. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534.
- [58] S. Lysenko, B. Haberlag, X. Wu, M. Tamm, *Macromol. Symp.* **2010**, *293*, 20.
- [59] B. Haberlag, X. Wu, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8868.

- [60] S. Lysenko, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 744, 7.
- [61] B. Haberlag, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1255.
- [62] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445.
- [63] G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, 6, 925.
- [64] A. Mayr, G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 548.
- [65] a) M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2062; b) N. Merle, M. Taoufik, M. Nayer, A. Baudouin, E. Le Roux, R. M. Gauvin, F. Lefebvre, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1733.
- [66] a) H. Weissman, K. N. Plunkett, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 585; b) H. M. Cho, H. Weissman, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4256.
- [67] M. Bindl, R. Stade, E. K. Heilmann, A. Picot, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9468.
- [68] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11045.
- [69] S. Lysenko, B. Haberlag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *ChemCat-Chem* **2011**, 3, 115.
- [70] S. Lysenko, J. Volbeda, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6757.
- [71] S. T. Li, T. Schnabel, S. Lysenko, K. Brandhorst, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7189.
- [72] D. E. Gross, J. S. Moore, *Macromolecules* **2011**, 44, 3685.
- [73] S. N. Lysenko, *Entwicklung neuer Katalysatoren für die Alkin- und Diinmetathese*, 1. Aufl., Verl. Dr. Hut, München, **2012**.
- [74] B. Haberlag, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 13195; *Angew. Chem. Int. ed.* **2012**, 51, 13019.
- [75] B. Haberlag, *Entwicklung von Katalysatoren für die Metathese interner und terminaler Alkine*, 1. Aufl., Verl. Dr. Hut, München, **2013**.
- [76] A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 197.

- [77] a) O. Coutelier, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2038; b) O. Coutelier, G. Nowogrocki, J.-F. Paul, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2259.
- [78] a) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6729; b) M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 237.
- [79] A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3800.
- [80] A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8984.
- [81] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2794.
- [82] J. Heppekaussen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10281.
- [83] P. Persich, J. Llaveria, R. Lhermet, T. de Haro, R. Stade, A. Kondoh, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13047.
- [84] R. Lhermet, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13188.
- [85] J. Willwacher, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4217.
- [86] F. Ungeheuer, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11387.
- [87] a) S. W. Sisco, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9114; b) S. Lee, E. Chenard, D. L. Gray, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13814; c) S. Lee, A. Yang, T. P. 2. Moneypenny, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2182.
- [88] a) K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3435; b) K. Jyothish, Q. Wang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2073; c) K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8478; d) H. Yang, Z. Liu, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 885; e) Q. Wang, C. Zhang, B. C. Noll, H. Long, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10663; f) H. Yang, Y. Jin, Y. Du, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5986; g) Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7550; h) Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S.-H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 1769; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1737; i) Y. Du, H. Yang, C. Zhu, M. Ortiz, K. D. O-kochi, R. Shoemaker, Y. Jin, W. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7959; j) Q. Wang, C. Yu, C. Zhang, H. Long, S. Azarnoush, Y. Jin, W. Zhang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3370; k) C. Yu, H. Long, Y. Jin, W. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2946; l) H. Yang, Y. Zhu, Y. Du, D. Tan, Y. Jin, W. Zhang, *Mater. Chem. Front.* **2017**, DOI: 10.1039/c6qm00359a.
- [89] a) M. Carnes, D. Buccella, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14078; b) F. R. Fischer, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7257; c) D. F. Sedbrook, D. W. Paley, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, F. R. Fischer, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5040; d) D. W. Paley, D. F. Sedbrook, J. Decatur, F. R. Fischer, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4591.
- [90] a) S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509; b) S. A. Gonsales, T. Kubo, M. K. Flint, K. A. Abboud, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4996; c) S. S. Nadif, T. Kubo, S. A. Gonsales, S. VenkatRamani, I. Ghiviriga, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6408.
- [91] a) D. E. Bellone, J. Bours, E. H. Menke, F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 850; b) S. von Kugelgen, D. E. Bellone, R. R. Cloke, W. S. Perkins, F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6234.
- [92] D. P. Estes, C. Bittner, O. Arias, M. Casey, A. Fedorov, M. Tamm, C. Coperet, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13960.
- [93] A. Fürstner, S. E. Gibson, *Alkene metathesis in organic synthesis*, Springer, Berlin [u.a.], **2001**.
- [94] E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5936.
- [95] V. Kolesnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.* **1998**, 3257.
- [96] M. H. Chisholm, J. D. Martin, J. E. Hill, I. P. Rothwell in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: R. N. Grimes), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1992**, S. 137–140.
- [97] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, C. B. Hollandsworth, *Polyhedron* **2006**, *25*, 827.
- [98] K. R. McClain, C. O'Donohue, Z. Shi, A. V. Walker, K. A. Abboud, T. Anderson, L. McElwee-White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4579.

- [99] K. R. McClain, C. O'Donohue, A. Koley, R. O. Bonsu, K. A. Abboud, J. C. Revelli, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1650.
- [100] A. Koley, C. T. O'Donohue, M. M. Nolan, K. R. McClain, R. O. Bonsu, R. Y. Korotkov, T. Anderson, L. McElwee-White, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8326.
- [101] C. R. Clough, J. B. Greco, J. S. Figueroa, P. L. Diaconescu, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7742.
- [102] J. H. Freudenberger, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, *1985*, 349.
- [103] a) M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11185; b) M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3326; c) M. E. O'Reilly, S. S. Nadif, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2014**, *33*, 836.
- [104] L. A. Flippin, P. A. Brown, K. Jalali-Araghi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3588.
- [105] Z. J. Hu, X. H. Tian, X. H. Zhao, P. Wang, Q. Zhang, P. P. Sun, J. Y. Wu, J. X. Yang, Y. P. Tian, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12467.
- [106] M. Häussler, J. Liu, R. Zheng, J. W. Y. Lam, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1914.
- [107] T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7422.
- [108] F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shamsoum, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 55.
- [109] Y. You, S. H. Kim, H. K. Jung, S. Y. Park, *Macromol.* **2006**, *39*, 349.
- [110] A. Iraqi, I. Wataru, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 6041.
- [111] Y. Takihana, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromol.* **2004**, *37*, 7578.
- [112] S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962.